



TITLE:

熱分解プロセスにおけるタールおよびコーク生成機構の解明と反応速度論に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

香束, 明広

CITATION:

香束, 明広. 熱分解プロセスにおけるタールおよびコーク生成機構の解明と反応速度論に関する研究. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18473>

RIGHT:

許諾条件により本文は2015-05-23に公開

熱分解プロセスにおけるタールおよびコーク
生成機構の解明と反応速度論に関する研究

2014 年

香束 明広

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 現代社会における熱分解技術	1
1.2 熱分解プロセスによる重質炭化水素資源の有効利用	1
1.3 熱分解反応を利用した化学気相堆積(CVD)法	4
1.4 熱分解反応を伴う煤の生成機構の解明	6
1.5 本研究の目的と内容	7
参考文献	9
第 2 章 気相中での炭化水素の熱分解反応挙動の実験的検討	15
2.1 緒言	15
2.2 実験	17
2.2.1 実験装置および方法	17
2.2.2 実験条件	19
2.2.3 生成物の分析方法	19
2.3 結果と考察	23
2.3.1 生成物分布	23
2.3.2 分解ガス収率	29
2.3.2 生成タール収率	30
2.3.3 coke-1 および coke-2 のキャラクタリゼーション	34
2.3.4 全生成物についての分子量分布	40
2.3.5 初期段階でのコーク生成機構の提案	42
2.3.6 ベンゼン濃度依存性	44
2.4 結言	47
参考文献	48
第 3 章 熱分解の素反応モデル	51
3.1 緒言	51
3.2 詳細反応モデルの構築	52
3.3 詳細反応モデルによる計算結果およびその考察	53
3.3.1 実験値と既往の詳細モデルによる推算値の比較	53
3.3.2 反応モデルの拡張	56
3.3.2.1 オリゴマーの熱力学物性値の推算およびモデルへの組込み	56
3.3.2.2 オリゴマー生成反応の追加	57
3.3.2.3 コーク生成に関する総括反応の追加	57

3.4 数値シミュレーション値と実測値の比較	59
3.4.1 反応温度:1173 K における実測値との比較	59
3.4.2 種々の反応温度での実測値との比較	63
3.5 結言	68
参考文献	69
 第4章 熱分解の総括反応モデル	 71
4.1 緒言	71
4.2 総括反応モデルの構築	72
4.2.1 考慮した化学種および反応経路	72
4.2.2 反応速度式	74
4.2.3 設計方程式	74
4.2.4 反応速度パラメーターの決定	79
4.2.5 数値シミュレーションによる熱分解反応モデルの検証	81
4.3 結言	87
参考文献	88
 第5章 固体表面が炭化水素の熱分解反応に与える影響に関する実験的検討	 90
5.1 緒言	90
5.2 実験	92
5.3 結果と考察	93
5.3.1 生成物分布	93
5.3.2 各生成物の詳細な分析	96
5.3.2.1 分解ガスの分析	96
5.3.2.2 タールの分析	97
5.3.2.3 石英ウール充填量依存性	101
5.3.2.4 充填された石英ウールが重質化反応に与える影響の評価	106
5.4 結言	108
参考文献	110
 第6章 結論	 113
 附章(第3章の素反応モデルにおける詳細な情報)	 117
謝辞	162
発表論文	164

第 1 章 緒論

1.1 現代社会における熱分解技術

一般的に、高温条件下において無触媒で炭化水素分子が分解する現象を熱分解という。工業的には、重質炭化水素の軽質化のみならず、廃棄物系バイオマス原料のガス化および液化、さらにはガス状の気体原料の基材・基板表面上での成膜などに、熱分解反応およびそのプロセスは適用されている。また、エンジンなど燃焼装置における不完全燃焼により生成する煤（浮遊粒子状炭素物質）の発生および粒子成長の主原因としても炭化水素の熱分解反応およびその反応機構が注目されている。

以下では、熱分解反応およびプロセスのターゲットとなる、重質炭化水素を軽質化する際の熱分解反応、化学気相堆積（CVD）法を適用する系における熱分解反応、煤を生成する際の熱分解反応に関する現状の理解および既往の研究の進捗について紹介した後、本研究の目的と内容を示す。

1.2 熱分解プロセスによる重質炭化水素資源の有効利用

石油産業における熱分解技術を利用したプロセスとしては、減圧残油などの重質油を熱分解して、ガス、ナフサ、軽油、およびコークスなどを製造するコーキングプロセス、同じく減圧残油などを加熱炉チューブ内あるいはドラム内で液相熱分解して軽質化するビスブレーキングプロセス、ゼオライトなどの触媒を使用して減圧残油からナフサや

灯・軽油などを生成する水素化分解、さらにはナフサを熱分解してエチレン、プロピレンなどの石油化学製品を製造するナフサ分解プロセスなどが用いられている。

近年、日本国内において、天然ガス(LNG)の利用増加に伴い、重油の燃料用需要が減少しており、今後もこの傾向が続くと見られている。一般的に、燃料油は白油と黒油に大別され、白油とはガソリン、ナフサ、灯油、軽油等の無色透明あるいはそれに近い色相のものを指し、黒油とは重油等黒い色相のものを指す。Fig. 1.1 に示すように、燃料油の油種別販売量推移を概観すると、輸送用等の燃料である白油の需要が堅調に推移しているのに対し、電力用を中心として主に産業用の黒油の需要は減少していることがわかる¹⁾。詳細には、ガソリン、ナフサ、ジェット燃料、灯油、および軽油の合計販売量が、1965年から2011年にかけて、38%程度から83%程度まで増加する一方で、A重油、B重油およびC重油の合計販売量は石油ショック以前では全体の50～60%程度にも関わらず、1980年以降は徐々に減少し、2011年では20%程度になっている。このことから燃料油需要の白油化(軽質化)が進んでいることがわかる。従って、石油精製にとっては、多くの重油が余剰になることになり、重油需要衰退の対応策として、重質油の改質技術および処理技術が重要となる。また産油国サイドから見ても、超重質油を市場に出す場合は一般的に、軽質化する必要があるので、重質油の改質技術は重要となる。

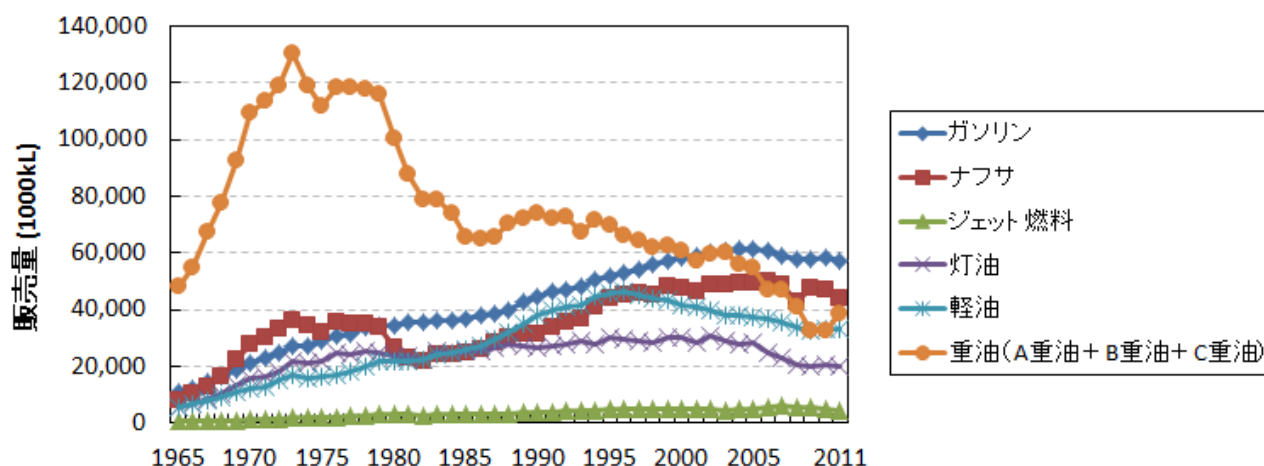


Figure 1.1 燃料油の油種別販売量推移

Fig. 1.2 は、2003 年 3 月時点での世界の重質油処理プロセスの処理量ベースの構成を示す²⁾。世界的にはコーキングプロセスを始めとした熱分解プロセスが 83%を占め、残油処理の中心的过程であることがわかる。この理由として、以下の背景が考えられる。例えば、米国では、石炭、天然ガスなどが発電等の燃料として主に使用されていることから、残油の燃料としての需要が低く、コーキングプロセスなどの熱分解プロセスによって分解し、ガソリンなどの基材に改質されていることが挙げられる。また、欧州では、ビスブレーキングプロセスなどの熱分解プロセスによって、重油を低粘度化し、燃料等に利用していることが理由として挙げられる。一方、日本国内においては、水素化処理プロセスが多くを占めており、熱分解プロセスはほとんど採用されていないのが現状である。その理由としては、日本国内では発電用に低硫黄重油の需要があるため、重油を直接脱硫するプロセスのニーズがあることが挙げられる。以上のことから、目的とする生成物によって採用するプロセスが異なることから、残油処理プロセスも異なることがわかるが、いずれにせよ熱分解プロセスおよびそこで起こっている熱分解反応の解明が非常に重要であることは明白である。

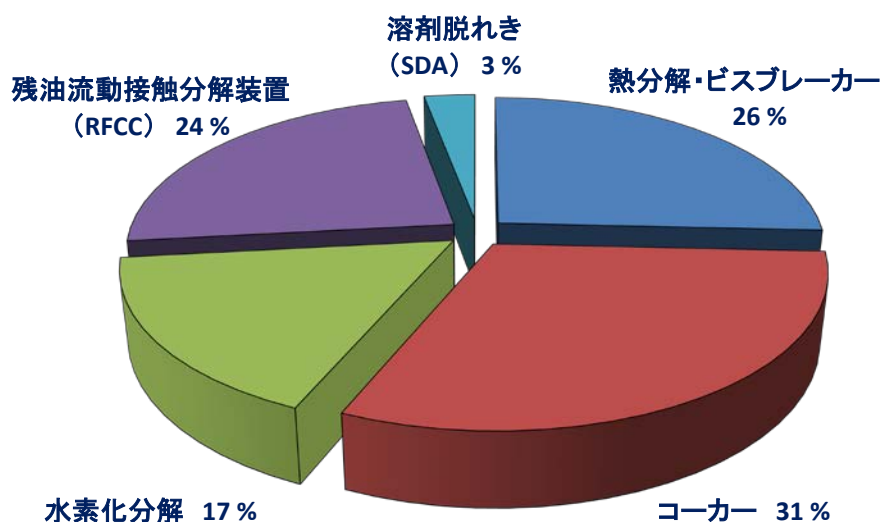


Figure 1.2 世界の残油処理プロセスの構成

既往の研究では、タールの改質技術の開発という観点から、石炭やバイオマスなどの固体燃料の熱分解およびそのガス化プロセスにより発生するタールの二次的熱分

解を触媒存在下で行う検討が多数なされてきた³⁻⁸⁾。また、上記タールを含む重質油の熱分解によって生成するコークは、反応管壁や触媒表面などに析出し、反応管の閉塞や触媒の活性低下をもたらすことから、各種炭化水素の成長機構やコーク析出の機構の提案、さらには速度論的な観点から研究した例も多数存在する⁹⁻¹³⁾。例えば、Elling らは、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、および 1-メチルナフタレンをモデル化合物として用いた接触分解挙動に関する報告をしている¹⁴⁾。Williams らは、廃材等のバイオマスを熱分解する際の反応条件が PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多環芳香族炭化水素) の生成量に与える影響を検討している¹⁵⁾。その結果、反応温度が高くなるにつれて、また、滞留時間が長くなるにつれて、PAH 生成量は増加し、その縮合度も大きくなるという結果が報告されている。Hüttinger らは、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンを水素 98% のキャリアガス中、高温条件下 (800-1000℃) で熱分解した結果、より低温で分解するフェナントレンの場合は、芳香環の開環によるメタンガス生成と重縮合による多環化がとても迅速に起こる、すなわち、芳香環を開環して軽質炭化水素を得るには、水素添加が必要不可欠であると報告している¹⁶⁾。

一方で、各種炭化水素が成長する際の初期段階における気相での反応機構およびそれに伴って生成する化合物について、定性的には理解はされているが、反応温度や滞留時間に対するコークを含めた生成物の定量的な理解はまだ十分でなく、コーク析出を抑えるための反応条件の確立についてもまだ十分でないのが現状である。

以上のことから、熱分解反応の挙動を把握することは、重質炭化水素資源を有用な軽質炭化水素に転換するプロセスにおいて、非常に重要であることがわかる。

1.3 熱分解反応を利用した化学気相堆積(CVD)法

化学気相堆積 (Chemical vapor deposition, CVD) 法とは、化学的な成膜手法で、大気圧～中気圧 ($100 \sim 10^{-1}$ Pa) の条件下で、気体原料を送り込み、熱、プラズマ、光などのエネルギーを与えて化学反応を励起・促進して薄膜や微粒子を合成し、基材・基板の表面に吸着・堆積させる方法である。

CVD 法によって得られる熱分解炭素の生成機構は、均一気相反応のみならず、固体表面上での炭素析出反応も含んでいるため、非常に複雑であることが知られている。得られる熱分解炭素の構造は、温度、滞留時間、圧力、反応器形状、さらには原料濃度に依存する。

既往の研究では、気相における PAH の生成および成長の機構、および固体表面上での炭素析出の機構について、いくつかの提案がなされている¹⁷⁻³¹⁾。その多くは、気相中で種々の炭化水素の熱分解反応を行い、そこで得た生成物の定量を試みている²⁸⁻³⁰⁾。Chen らは、メタンの気相における熱分解反応を行い、生成物やそこに至る反応について調査しており、特に、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、そしてフルオランテンのような中間生成物の生成速度について特に定量的に検討している²⁸⁾。Lucas らは、メタンの熱分解により熱分解炭素が析出する現象において、温度、流速、そして圧力の依存性を定量的に研究し、原料であるメタンとエチレンやアセチレン、ベンゼン、さらには PAH との相関性についての提案を行っている²⁹⁾。固体表面上での炭素析出に関しても多くの研究がなされている。Hüttinger らは、気相での反応と固体表面上での反応の相互関係だけでなく、固体表面の表面積と反応器体積の比との相関性についても詳細に研究している^{20, 21)}。それらの研究から、固体表面の表面積と反応器体積の比によって、均一反応と不均一反応の相互関係を制御可能であるということが知られている。また、不均一反応の反応速度は一定ではなく、固体表面の表面積と反応器体積の比の増加に伴って減少すると考えられている。さらに、炭素析出のプロセスは、成長に関する機構と核形成に関する機構に分類されると考えられている。前者に基づく反応はグラフェン(炭素 1 原子層)の端点で起こると考えられており、HACA(hydrogen abstraction and acetylene addition)機構³²⁻³⁶⁾による反応や環式化合物の縮合反応^{37, 38)}のように化学吸着に基づいた反応が主であると考えられている。つまり、これらの反応はその場所において利用できる活性点に依存しており、どの様な大きさの炭化水素化合物でも反応し得ることを暗に意味している¹²⁾。一方、後者に基づく反応はグラフェンの平面上で起こっていると考えられており、利用できる活性点に依存しない物理吸着に基づいた反応が主であると考えられている。なお、この反応には大きなサイズの PAH のみに関わると考えられる。

一方で、軽質炭化水素から PAH や析出炭素が生成する反応機構について、既往の報告によると諸説あるものの、その初期段階の気相での反応機構についてはまだ十分に理解されていないのが現状であり、さらに反応場において固体表面の表面積が熱分解反応に与える影響についてもまだ十分に理解されていないのが現状である。

以上のことから、軽質炭化水素から PAH や析出炭素が生成する反応速度を定量的に議論するための反応経路や熱分解反応モデルに関する知見、さらには反応場における固体表面の影響にちての知見が非常に重要であることがわかる。

1.4 熱分解反応を伴う煤の生成機構の解明

煤の生成機構を理解することは、環境問題の観点から、多くの研究者にとって重要であり、かつ困難な課題である³⁹⁻⁴¹⁾。これまでの多くの研究では、高温条件下で炭化水素を熱分解した際に、煤だけでなく、その前駆体とされる PAH も生成することがわかっている⁴²⁾。

既往の研究では、PAH や煤の生成および成長に関して、いくつかの反応機構が提案されている⁴³⁻⁴⁸⁾。以下、主だった反応機構を紹介する。まず煤生成の第 1 段階として、芳香族化合物、特にベンゼン環の生成が挙げられる。さらに、ベンゼン環から PAH へと成長する過程が第 2 段階として考えられている。ベンゼン環から PAH へ至る反応機構として最も広く認められているものの 1 つにアセチレンを経由する反応機構、HACA 機構がある⁴⁹⁻⁵³⁾。HACA 機構に基づく反応および分子内での脱水素反応の繰り返しによって、芳香族化合物の多環化および縮合が進むと考えられている。また、その他に提案されている反応機構として、PAC (phenyl addition/cyclization) や MAC (methyl addition/cyclization) などがある⁵³⁾。Shukla らは、トルエン、ベンゼン、およびアセチレン付加による気相熱分解反応を実験データに基づいて解析することで、PAC、MAC、および HACA 機構を主とした反応機構の、芳香族化合物の多環化および縮合における寄与について報告している⁵³⁾。また、いくつかの研究では、気相での熱分解

反応挙動を理解するために、ベンゼンやトルエンを原料とした熱分解実験を行い、得た生成物から予測される反応経路を提案している^{49, 51-58)}。PAH が生成した後、煤粒子の核形成が始まり、煤が発現する過程が第 3 段階であると考えられている。発生初期段階の煤粒子は、PAH ラジカル同士の反応や PAH 分子と PAH ラジカルの反応を通して形成すると考えられている。さらに最終段階では、煤粒子の反応に伴う凝集や PAH が無い条件下での粒子表面での成長反応が起こると考えられている。

上述した第 2 段階において、PAC、MAC、および HACA 機構に基づく反応の多くは、ベンゼンもしくはベンゼン環を有した化合物を生成した後、それらの化合物を起点として PAH に成長すると考えられている。つまり、ベンゼンが PAH もしくは煤粒子やコークへと成長する初期段階における反応機構を理解することは、煤やコークの成長を制御するためには非常に重要であることがわかる。一方で、煤粒子やコークの生成量を抑制する方法については、定量的にも定性的にも、まだ十分に理解されていないのが現状であり、これらの要求を満たすためには、上記反応機構の理解が必要不可欠である。

1.5 本研究の目的と内容

本研究では、熱分解技術開発の基礎研究として、炭化水素の熱分解反応でのコーク生成について初期段階の反応機構を解明すると共に、生成するタール中の成分を詳細に理解するために、あらゆる種類のタールに含まれる代表的な芳香族化合物であるベンゼンの熱分解挙動の実験的検討と熱分解反応モデルの構築を行った。ベンゼンの熱分解における気相反応特性を明らかにし、かつ生成するタール中の成分について詳細に解明するのみならず、生成量の高精度かつ定量的な把握が可能となることによって、コークやその前駆体である PAH の生成機構の理解のみならず、コーク生成率を抑制しつつタール成分を有効利用する新規プロセスの確立および運転条件の提案が可能となる。さらには、CVD 法に代表される不均一固体表面反応も考慮した

最適な炭素析出条件の探索、および環境問題の観点から非常に重要視されている煤の生成機構の解明やその抑制方法の提案も可能となる。

第 2 章では、気流層型反応器を用いて、不活性ガス雰囲気下で、ベンゼンの連続熱分解実験を行い、熱分解温度、ガス滞留時間、および原料であるベンゼン濃度が生成物収率に与える影響を詳細に検討した。特に、超精密質量を測定することができ、極めて高い分解能を有するフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS) により、生成したタール成分およびコーク中の個々の組成について詳細に検討した。その結果より、ベンゼンからコークへと至る熱分解反応の初期段階における主要な反応経路を提案した。

第 3 章では、第 2 章にて記載した気流層型反応器を用いた連続熱分解実験により得た実験データおよび提案した反応経路を基に、その熱分解挙動を推算するための気相反応の熱分解モデルの構築を試みた。先ず始めに、PAH の成長反応を織り込んだ既往のラジカル素反応モデルにおいて、ベンゼンオリゴマーであるクオターフェニル (quaterphenyl, $C_{24}H_{18}$) およびキンクフェニル (quinquephenyl, $C_{30}H_{22}$) に関連する反応を追加した。その際に、Benson の原子団寄与法により推算した熱力学物性値を新たに組み込んだ。さらに、タール成分からコークが生成する反応を追加することによって、ベンゼンの熱分解反応によって生成するガス、タール、コーク前駆体、および反応管壁上で生成するコークの収率を推算する熱分解モデルを構築し、第 2 章で得た熱分解実験結果と比較することで、その精度について検証した。

第 4 章では、さらなる推算精度向上を目的として、芳香族化合物が PAH やコークへと成長する反応を表現した総括反応モデルを構築し、第 2 章で得た熱分解実験結果と比較することで、その精度について検証した。

第 5 章では、第 2 章と同様の反応器を用いて、反応管内に石英ウールを充填することで固体表面の表面積の影響を大きくした反応場を意図的に作り、その上でベンゼンの連続熱分解実験を不活性ガス雰囲気下で行い、熱分解温度およびガス滞留時間が生成物収率に与える影響を詳細に検討した。反応場において、ガスが接触する固体の表面積を変化させることで、CVD 法に代表される PAH や熱分解炭素が生成する反応の、反応場における固体表面の表面積依存性について検討した。

【参考文献】

- 1) 経済産業省「資源・エネルギー統計年報」(2013).
- 2) SFA Pacific, Inc., Upgrading Residues-7 (2003).
- 3) Yasunishi, A. and Tada, Y.; "Catalytic Cracking of Volatile Matter Produced from Wood by Pyrolysis with Na-zeolite," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 95-102 (1988).
- 4) Morf, P., Hasler, P., and Nussbaumer, T.; "Mechanism and Kinetics of Homogeneous Secondary Reactions of Tar from Continuous Pyrolysis of Wood Chips," *Fuel*, **81**, 843-853 (2002).
- 5) Serio, M. A., Peters, W. A., and Howard, J. B.; "Kinetics of Vapor-Phase Secondary Reactions of Prompt Coal Pyrolysis Tars," *Ind. Eng. Chem. Res*, **26**, 1831-1838 (1987).
- 6) Hayashi, J., Iwatsuki, M., Morishita, K., Tatsumi, A., Li, C. Z., and Chiba, T.; "Roles of Inherent Metallic Species in Secondary Reactions of Tar and Char during Rapid Pyrolysis of Brown Coals in a Drop-Tube Reactor," *Fuel*, **81**, 1977-1987 (2002).
- 7) Xu, W. C. and Tomita, A.; "Effect of Metal Oxide on the Secondary Reactions of Volatiles from Coal," *Fuel*, **68**, 673-677 (1989).
- 8) Simell, P. A. and Bredenberg, J. B.; "Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas," *Fuel*, **69**, 1219-1225 (1990).
- 9) Yang, J., Stansberry, P. G., Zondlo, J. W., and Stiller, A. H. ; "Characteristics and Carbonization Behaviors of Coal Extracts," *Fuel Process. Technol.*, **79**, 207-215 (2002).
- 10) Sasaki, T., Jenkins, R. G., Eser, S., and Schobert, H. H.; "Carbonization of Anthracene and Phenanthrene 1. Kinetics and Mesophase Development," *Energy & Fuels*, **7**, 1039-1046 (1993).
- 11) Norinaga, K. and Hüttinger, K. J.; "Kinetics of Surface Reactions in Carbon

- Deposition from Light Hydrocarbons,” *Carbon*, **41**, 1509-1514 (2003).
- 12) Hu, Z. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Pyrocarbon VIII. Carbon Deposition from Methane at Low Pressure,” *Carbon*, **39**, 433-441 (2001).
 - 13) Becker, A., Hu, Z., and Hüttinger, K. J.; “A Hydrogen Inhibition Model of Carbon Deposition from Light Hydrocarbons,” *Fuel*, **79**, 1573-1580 (2000).
 - 14) Elling, D. L., Lai, C. K., Mead, D. W., Longwell, J. P., and Peters, W. A.; “Pyrolysis of Volatile Aromatic Hydrocarbons and n- Heptane over Calcium Oxide and Quartz,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1080-1087 (1985).
 - 15) Williams, P. T. and Besler, S.; “Pyrolysis Aromatic Hydrocarbons in Waste Derived Pyrolytic Oils,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **30**, 17-33 (1994).
 - 16) Gärber, W. D. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry of Methane Formation in Hydrogasification of Aromatics. 1. Non-Substituted Aromatics,” *Fuel*, **61**, 499-504 (1982).
 - 17) Cui-ying, L. U., Lai-fei, C., Li-tong Z., and Chun-nian Z.; “Gas Products and Carbon Deposition Kinetics in Chemical Vapor Deposition from Propylene Original Research Article,” *New Carbon Materials*, **25**, 35-40 (2010).
 - 18) Kidena, K., Kamiyama, Y., and Nomura, M.; “A Possibility of the Production of Carbon Nanotubes from Heavy Hydrocarbons,” *Fuel Processing Technology*, **89**, 449-454 (2008).
 - 19) Hsiung, W. and Hok-Shing, L.; “Characterization of Vapour Deposited Products in Furnace Tube during SiC Synthesis from Carbonized Rice Hulls,” *Ceramics International*, **25**, 631-637 (1999).
 - 20) Hu, Z. and Hüttinger, K. J.; “Mechanisms of Carbon Deposition—a Kinetic Approach,” *Carbon*, **40**, 624-628 (2002).
 - 21) Je, J. H. and Lee, J. Y.; “How is Pyrolytic Carbon Formed? Transmission Electron Micrographs Which Can Explain the Change of Its Density with Deposition Temperature,” *Carbon*, **22**, 317-319 (1984).
 - 22) Kaae, J. L.; “The Mechanism of the Deposition of Pyrolytic Carbons,” *Carbon*, **23**, 665-673 (1985).

- 23) Hoffman, W. P., Vastola, F. J. and Walker, P. L. Jr.; "Pyrolysis of Propylene Over Carbon Active Sites—I: Kinetics," *Carbon*, **23**, 151-161 (1985).
- 24) Hoffman, W. P., Vastola, F. J. and Walker, P. L. Jr.; "Pyrolysis of Propylene Over Carbon Active Sites II. Pyrolysis Products," *Carbon*, **26**, 485-499 (1988).
- 25) Shi, R., Li, H. J., Yang, Z. and Kang, M. K.; "Deposition Mechanism of Pyrolytic Carbons at Temperature between 800–1200 °C," *Carbon*, **35**, 1789-1792 (1997).
- 26) Murphy, D. B, Carroll, R. W, and Klonowski, J. E.; "Analysis of Products of High-Temperature Pyrolysis of Various Hydrocarbons," *Carbon*, **35**, 1819-1823 (1997).
- 27) Feron, O., Langlais, F., Naslain, R., and Thebault, J.; "On Kinetic and Microstructural Transitions in the CVD of Pyrocarbon from Propane," *Carbon*, **37**, 1343-1353 (1999).
- 28) Chen, C. J. and Back, M.H.; "The Simultaneous Measurement of the Rate of Formation of Carbon and of Hydrocarbon Products in the Pyrolysis of Methane," *Carbon*, **17**, 175-180 (1979).
- 29) Lucas, P. and Marchand, A.; "Pyrolytic Carbon Deposition from Methane: An Analytical Approach to the Chemical Process," *Carbon*, **28**, 207-219 (1990).
- 30) Becker, A. and Hüttinger, K.J.; "Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon — IV Pyrocarbon Deposition from Methane in the Low Temperature Regime," *Carbon*, **36**, 213-224 (1998).
- 31) Benzinger, W. and Hüttinger, K. J.; "Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Infiltration of Pyrocarbon – VI. Mechanical and Structural Properties of Infiltrated Carbon Fiber Felt," *Carbon*, **37**, 1311-1322 (1999).
- 32) Li, W., Zhang, H., Wang, C., Zhang, Y., Xu, L., Zhu, K., and Xie, S.; "Raman Characterization of Aligned Carbon Nanotubes Produced by Thermal Decomposition of Hydrocarbon Vapor," *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2684-2686 (1997).
- 33) Kong, J., Cassell, A. M., and Dai, H.; "Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 567-574 (1998).
- 34) Zhang, Z. J., Wei, B. Q., Ramanath, G., and Ajayan, P. M.; "Substrate-Site

- Selective Growth of Aligned Carbon Nanotunes,” *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3764-3766 (2000).
- 35) Cheung, C. L., Kurts, A., Park, H., and Lieber, C. M., “Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem., B*, **106**, 2429-2433 (2002).
 - 36) Li, W. Z., Wen, J. G., Sennett, M., and Ren, Z. F.; “Clean Double-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by CVD,” *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 299-306 (2003).
 - 37) Stein, E.; “Thermochemical Kinetics of Anthracene Pyrolysis,” *Carbon*, **19**, 421-429 (1981).
 - 38) Lewis, I.C.; “Chemistry of Carbonization,” *Carbon*, **20**, 519-529 (1982).
 - 39) Haynes, B. S and Wagner, H. G.; “Soot Formation,” *Progress in Energy and Combustion Science*, **7**, 229-273 (1981).
 - 40) Wang, H. and Frenklach, M.; “A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames,” *Combust and Flame*, **110**, 173-221 (1997).
 - 41) Lindstedt, R.P. and Skevis, G.; “Chemistry of Acetylene Flames,” *Combust. Sci. Technol.*, **125**, 73-137 (1997).
 - 42) Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., and Cox, C.; “Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain,” *Inhal. Toxicol.*, **16**, 437-445 (2004).
 - 43) Simmons, B. and Williams, A.; “A Shock Tube Investigation of the Rate of Soot Formation for Benzene, Toluene/n-Heptane Mixture,” *Combustion and Flame*, **71**, 219-232 (1988).
 - 44) Hayashi, S. and Miura, T.; “Simulation of Soot Aggregates Formed by Benzene Pyrolysis,” *Combustion and Flame*, **117**, 851-860 (1999).
 - 45) Appel, J. and Bockhorn, H.; “Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics; Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons,” *Combustion and Flame*, **121**, 122-136 (2000).
 - 46) D’Anna, A., D’Alessio, A., and Kent, J.; “A Computational Study of Hydrocarbon Growth and the Formation of Aromatic in Coflowing Laminar Diffusion Flames of

- Ethylene,” *Combustion and Flame*, **125**, 1196-1206 (2001).
- 47) Richter, H., Granata, S., Green, W. H., and Howard, J. B.; “Detailed Modeling of PAH and Soot Formation in a Laminar Premixed Benzene/Oxygen/Argon low-pressure flame,” *Proceeding of the Combustion Institute*, **30**, 1397-1405 (2005).
- 48) Balthasar, M. and Frenklach, M.; “Detailed Kinetic Modeling of Soot Aggregate Formation in Laminar Premixed Flames,” *Combustion and Flame*, **140**, 130-145 (2005).
- 49) Hou, K. C. and Palmer, H. B.; “The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System,” *Journal of Physical Chemistry*, **69**, 863-868 (1965).
- 50) Frenklach, M. and Wang, H.; “Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth,” *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, 1559-1566 (1990).
- 51) Vlasov, P. A. and Warnatz, J.; “Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis behind Shock Waves,” *Proceedings of the Combustion Institute*, **29**, 2335-2341 (2002).
- 52) Wang, D., Violi, A., Kim, D. H., and Mullholland, J.A.; “Formation of Naphthalene, Indene, and Benzene from Cyclopentadiene Pyrolysis: A DFT Study,” *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4719-4725 (2006).
- 53) Shukla, B. and Koshi, M.; “Comparative study on the growth mechanisms of PAH,” *Combustion and Flame*, **158**, 369-375 (2011).
- 54) Mead, F.C. and Burk, R. E.; “Thermal Reactions of Benzene,” *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 299-301 (1935).
- 55) Sakai, T., Wada, S., and Kunugi, T.; “Kinetic Study of Thermal Reaction of Benzene,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**, 305-308 (1971).
- 56) Park, J., Burova, S., Rodgers, A.S., and Lin, M. C.; “Experimental and Theoretical Studies of the $C_6H_5 + C_6H_6$ Reaction,” *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9036-9041 (1999).
- 57) Shukla, B., Susa, A., Miyoshi, A., and Koshi, M.; “In Situ Direct Sampling Mass Spectrometric Study on Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in

- Toluene Pyrolysis,” *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8308-8324 (2007).
- 58) Shukla, B., Tsuchiya, K., and Koshi, M.; “Novel Products from $C_6H_5 + C_6H_6/C_6H_5$ Reactions,” *J. Phys. Chem. A*, **115**, 5284-5293 (2011).

第 2 章 気相中での炭化水素の熱分解反応挙動 の実験的検討

2.1 緒言

熱分解処理による重質炭化水素資源の有効利用法について、今まで長年議論されてきた。また、その中でも特に燃焼の分野に限れば、煤の生成機構および抑制方法は完全に理解されておらず、それらを理解することは、環境問題の観点から、多くの研究者にとって重要であり、かつ困難な課題である¹⁻³⁾。これまでの多くの研究では、高温条件下で炭化水素を熱分解した際に、煤だけでなく、その前駆体とされる PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多環芳香族炭化水素)も生成することがわかっている⁴⁾。

既往の研究では、PAH や煤の生成および成長に関して、いくつかの反応機構が提案されている⁵⁻¹⁰⁾。以下に主だった反応機構を紹介する。まず煤生成の第 1 段階として、芳香族化合物、特にベンゼン環の生成が挙げられる。さらに、ベンゼン環から PAH へと成長する過程が第 2 段階として考えられている。ベンゼン環から PAH へ至る反応機構として最も広く認められているものの 1 つにアセチレンを経由する機構、HACA (hydrogen abstraction and acetylene addition) 機構がある¹¹⁻¹⁵⁾。HACA 機構に基づく反応および分子内における脱水素反応の繰り返しによって、芳香族化合物の多環化および縮合が進むと考えられている。また、その他に提案されている反応機構として、PAC (phenyl addition/cyclization) や MAC (methyl addition/cyclization) などが知られている¹⁵⁾。Shukla らは、トルエン、ベンゼン、およびアセチレン付加による気相熱分解反応を実験データに基づいて解析することで、PAC、MAC、および HACA 機

構に基づく反応機構の、芳香族化合物の多環化および縮合における有効性について報告している¹⁵⁾。また、いくつかの研究では、気相での熱分解反応挙動を理解するために、ベンゼンやトルエンを原料とした熱分解実験を行い、得た生成物から予測される反応機構を提案している^{11, 13-20)}。PAH が生成した後、煤粒子の核形成が始まり、煤が発現する過程が第3段階であると考えられている。発生初期段階の煤粒子は、PAH ラジカル同士の反応や PAH 分子と PAH ラジカルの反応を通して形成すると考えられている。さらに最終段階では、煤粒子の反応に伴う凝集や PAH が無い条件下での粒子表面での成長反応が起こると考えられている。

上述した第2段階において、PAC、MAC、および HACA 機構に基づく反応の多くは、ベンゼンもしくはベンゼン環を有した化合物を生成した後、それらの化合物を起点として PAH に成長すると考えられている。つまり、ベンゼンが PAH もしくは煤粒子やコークへと成長する初期段階における反応機構を理解することは、煤やコークの成長を制御するためには非常に重要であることがわかる。

既往の研究では、前述の通り、ベンゼンもしくはトルエンが PAH へと成長する際の初期段階における気相での反応機構、それに伴って生成する化合物について、定性的には理解されているが、反応温度や滞留時間に対するコークを含めた生成物の定量的な理解は未だ十分でないのが現状である。そこで本章では、上記の反応機構の起点となる主成分のベンゼンから PAH、煤、もしくはコークへと成長する際の初期の熱分解における反応機構を、反応温度:1123~1223 K において定量的に明らかにすることを目的とした。そのために、小型の気流層型反応装置を用いた連続熱分解実験を行い、得た熱分解物を定量的に明らかにした。また、種々の分析技術を用いることで、95~105 %の範囲内でマスバランスが取れた実験データを取得することができた。さらに、極めて高い分解能を有するフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS) により、生成したタール成分およびコークの組成について詳細に検討した。取得した実験データを基に、ベンゼンからコーク生成に至るまでの妥当な反応機構を提案する。

2.2 実験

2.2.1 実験装置および方法

連続熱分解実験に用いた気流層型反応装置の概略を Fig. 2.1 に示す。本装置は、反応器、加熱炉、原料であるベンゼンを供給するフィーダー、キャリアガスであるヘリウムを供給するユニット、および生成物捕集工程から成る。反応管は石英ガラス製で、外径 1 inch、内径 22 mm、長さ 1100 mm である。反応部の加熱には赤外線イメージ炉 (ULVAC、RHL-E216) を用い、炉の加熱部長さ約 40 cm を反応部の長さとし、反応管内の加熱部上部および下部にはそれぞれ石英ウールを充填した。上部に充填した石英ウール (約 0.2 g) 上でベンゼンが気化し、キャリアガスであるヘリウムによってベンゼン分率 10 vol-% に希釈された状態で、下流に運ばれながら熱分解反応を起こす。ガスおよび反応管壁に付着したコーク以外の生成物は、反応管内の加熱炉下部に充填した石英ウール (約 2 g) 上で捕集される。原料であるベンゼンは、反応器上部に取り付けたマイクロフィーダー (古江サイエンス、JP-V) 内に設置したシリンジによって、 $0.10 \sim 0.90 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で供給した。同時に、キャリアガスとして、ヘリウムも反応器上部から $500 \sim 2000 \text{ cm}^3\text{-STP}/\text{min}$ の流量で供給した。実験は、シリンジ内のベンゼンが全て供給された時点で終了とし、全ての実験において 15 分一定とした。

反応器出口には、上述の通り、加熱部下部に石英ウールを充填し、生成するタールおよびコークを液体または固体として凝縮させて捕集した。さらに下流側には 2 つの氷冷トラップを設置し、残りのタールおよび未反応ベンゼンを捕集した。氷冷トラップで凝縮しない成分はガス成分として、トラップ出口に設置したガスバッグにて全量捕集した。

キャリアガスの流量制御および流量表示には、マスフローコントローラー (KOFLOC、MODEL 3660) および電源表示ユニット (KOFLOC、CR-300) を用いた。配管には、SUS 管および Swagelok 社製の 1/16、1/8、1/4 inch の継手を用い、石英管との接続には同じく Swagelok 社製のウルトラ・ツール真空継手を用いた。反応管内の温度測定に

は、R 型熱電対を用い、温度調節器 (CHINO、MODEL SU) の定値制御によって反応管内の温度を一定に保持した。

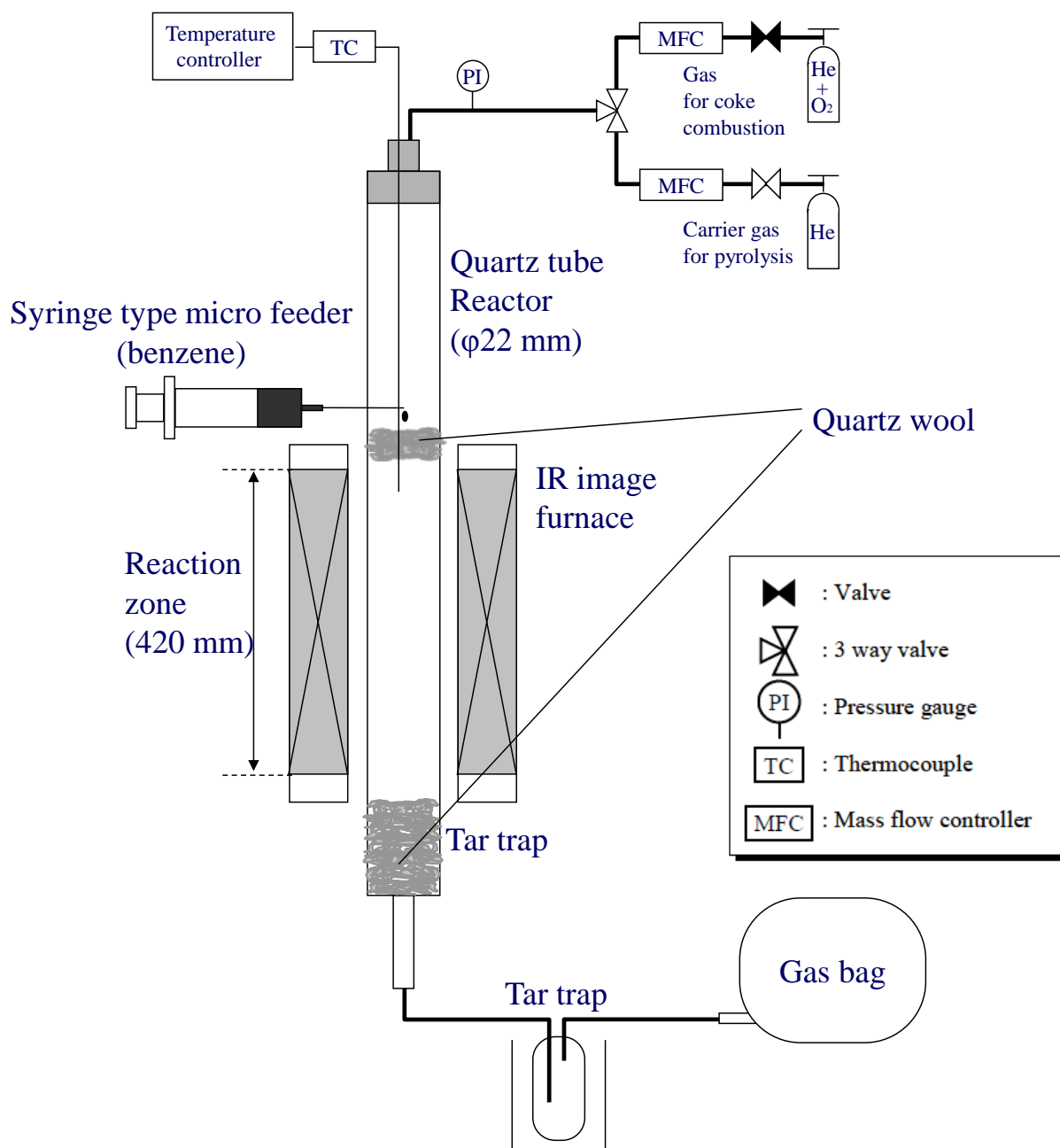


Figure 2.1 A schematic diagram of the experimental setup

2.2.2 実験条件

実験条件の一覧を Table 2.1 に示す。熱分解温度 $T = 1123 \sim 1223$ K、ガス滞留時間 $t_R = 1 \sim 4$ s、原料であるベンゼン分率 5～10 vol-% で実験を行い、 T 、 t_R およびベンゼン濃度が生成物収率に与える影響を検討した。また、上述の通り、全ての実験は、シリンジ内のベンゼンが全て供給された時点で終了とし、全ての実験において 15 分一定とした。

Table 2.1 Experimental conditions

Raw material	Carrier gas	Reactant fraction [volume %]	T [K]	Residence time t_R [s]	Total gas feed [cm ³ /s]
benzene	He	10	1123	2.0	79.8
benzene	He	10	1123	4.0	39.9
benzene	He	10	1173	1.0	160
benzene	He	10	1173	2.0	79.8
benzene	He	10	1173	4.0	39.9
benzene	He	10	1223	1.0	160
benzene	He	10	1223	2.0	79.8
benzene	He	10	1223	4.0	39.9
benzene	He	5.0	1173	2.0	79.8
benzene	He	5.0	1173	4.0	39.9
benzene	He	7.5	1173	1.0	160
benzene	He	7.5	1173	2.0	79.8
benzene	He	7.5	1173	4.0	39.9

2.2.3 生成物の分析方法

ガスは全量をガスバッグに捕集し、ガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-2010、以下 GC と略す) を用いて、水素、メタン、その他軽質ガス、および未反応ベンゼンを含む芳香族化合物の各物質量を測定することによって、各ガス成分収率を算出し、それらの

合計量を全ガス生成量として全ガス収率を算出した。生成ガス分析に用いたガスクロマトグラフの分析条件を Table 2.2 に示す。

反応管内で生成する、タール、coke-1、および coke-2 のイメージ図を Fig. 2.2 に示す。コークと共に、加熱炉下部に充填した石英ウールに捕集された液体成分は熱分解実験終了後、全量回収してテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran、THF)に溶解させ、溶解した生成物をタールと定義し、溶解せずに残った生成物を coke-1 と定義した。生成タールは、GC(島津製作所、GC-201)およびガスクロマトグラフ/質量分析計測計(島津製作所、GC-2010、以下 GC/MS と略す)を用いて定量化を試みた。なお、捕集したタールは、全実験を通して、生成した全タールの 90~95%に相当することを確認した。生成タールの分析に用いた GC の分析条件を Table 2.3 に示す。なお、タールを全て溶かした THF 溶液は、マイクロシリンジを用いて 1 μ L を液で注入することによって測定を行った。GC/MS では、GC で分離した各成分を電子衝撃イオン化法(EI 法)でイオン化させ、四重極ロッドによって形成した電場中で、各イオンの質量分離を行った後、電流として検出する。測定する生成タール成分は、イオン化する際にフラグメンテーションを起こし、マススペクトル中に複数のフラグメントイオン由来のピークを与える。フラグメンテーションパターンは、各化合物の構造と非常に密接に関係しており、マススペクトル中の分子イオンピークとフラグメントイオンピークの現れ方によって、化合物の同定が可能となる。一方、GC/MS から得られる情報である、TIC(Total ion chromatogram)中の各ピーク面積から、各成分の定量を行うこともできるが、イオン化する際のフラグメンテーションの影響により、定量の精度を期待するのは難しい。そこで本研究では、GC/MS から得られるマススペクトルを用いて、各ピークの同定のみを行い、定量分析に関しては、上述の GC を用いることとした。なお、マススペクトルの検索には、産業技術総合研究所により提供されている「有機化合物のスペクトルデータベース SDBS」(http://www.aisyt.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi)を用いた。すなわち、測定した各ピークに対応するマススペクトル中の分子イオンの質量数をもつ炭化水素を SDBS で検索し、候補となる化合物群から測定されたスペクトルと最も類似するスペクトルを探し出すという作業を行うことによって同定を行った。

THF に溶解せずに残った生成物である coke-1 については、乾燥により THF を揮散させた後、coke-1 が付着した石英ウールと共に重量を測定し、石英ウールとの重量差

から coke-1 の生成量を定量した。coke-1 の元素分析は、CHN コーダー (Yanaco、MT-6) を用いて実施した。標準物質にはアンチピリンを用い、C、H、N それぞれのシグナル値から未知試料の各元素含有率を算出した。なお、測定は計 4 回行い、平均値を採用した。また、生成タールおよび coke-1 の分子量分布の測定については、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (Matrix assisted laser desorption/ ionization、MALDI) および飛行時間型質量分布法 (Time of flight mass spectrometry、TOFMS) を組み合わせた MALDI-TOFMS 分析装置 (SHIMADZU/KRATOS、KOMPACT MALDI2) を用いて実施した。

さらに、coke-1 を構成している個々の成分の分析をより高い分解能で実施するために、FT-ICR MS 装置 (Bruker Daltonics, Solarix-JA) を用いた。FT-ICR (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry) は、イオンを高磁場のかかったセルに導入し、イオンサイクロロン運転の周回周期を検出する。そしてそれにより得られた FID データを時間領域から周波数領域へフーリエ変換することでイオンの質量電荷比に応じたスペクトルを得ることができる。FT-ICR MS 装置では得られる質量スペクトルの質量確度の高さゆえ、超精密質量値から簡便に分子式を算定することが可能である²⁴⁾。FT-ICR MS 装置は、9.4 T Solarix-JA (Bruker Daltonics, 分解能 4M) を用い、外部に装着するイオン化法として、タールには APPI (Atmospheric pressure photoionization) を、coke-1 には LDI (Laser desorption ionization) を使用した。APPI-FT-ICR MS については、タール 4 μ L をトルエン 1000 μ L で希釈したものを試料溶液とした。本試料溶液を -4.5 kV を印加したキャピラリー先端から 120 μ L/h で噴霧し、200℃ に加熱した窒素ガスにより脱溶媒化した。生成イオンは、ヘキサポールに 0.5 s 間取り込み、電子レンズ群を経て ICR セルへ導入した。LDI-FT-ICR MS については、まずメタノールで coke-1 が付いたガラスウールを洗浄し、底部に沈殿した固体を溶液と一緒にピペットで取り出した後、MALDI プレートに滴下及び乾燥させた。紫外レーザー光に smartbeamII を用い (レーザーパワー: 45 %) 直接上記サンプルに照射することによりイオン化させ、ICR セルへ導入した。なお、MALDI プレート上の試料が均一に分散されておらずシグナル強度にばらつきが生じるため、レーザー照射スポットを 200 ショット毎にランダムに移動させながら 10 回積算した。

反応管壁上には、炭素質材料のような膜状コークが実験を経て形成されていた。本研究において、この膜状コークを coke-2 と定義した。析出した coke-2 を定量するために、熱分解実験終了後、キャリアガスをヘリウム／酸素混合ガスに切り替え、生成した coke-2 を全量燃焼させた。そして coke-2 の燃焼によって生じる CO および CO₂ を全量ガスバッグに捕集し、GC によってその定量を行った。なお、coke-2 の水素原子含有量については、熱分解実験前後の水素原子の収支から、減算により算出した。GC の分析条件については、Table 2.2 に示す。

coke-1 および coke-2 の画像取得には、走査型電子顕微鏡 (SEM、KEYENCE、VE-7800) を用いた。

Table 2.2 GC operating conditions for gas analysis

	GC-2010 (Shimadzu)	GC-2010 (Shimadzu)
Target gas	Organic gas (CH ₄ -BTX)	CO, CO ₂
Column	Porapak-Q	Porapak-Q
Detector	FID	TCD
Carrier gas	He	He
Column oven temperature program	333 K isothermal 20 K/min 333 K to 473 K 473 K isothermal 70 min	333 K isothermal

Table 2.3 GC and GC/MS operating conditions for the analysis of tar components

	GC-2010 (Shimadzu)
Column	DB-5HT (Agilent Technologies)
Detector	FID
Carrier gas	He, 2 mL/min
Column oven temperature program	313 K isothermal 10 min 5 K/min 313 K to 633 K 633 K isothermal 90 min

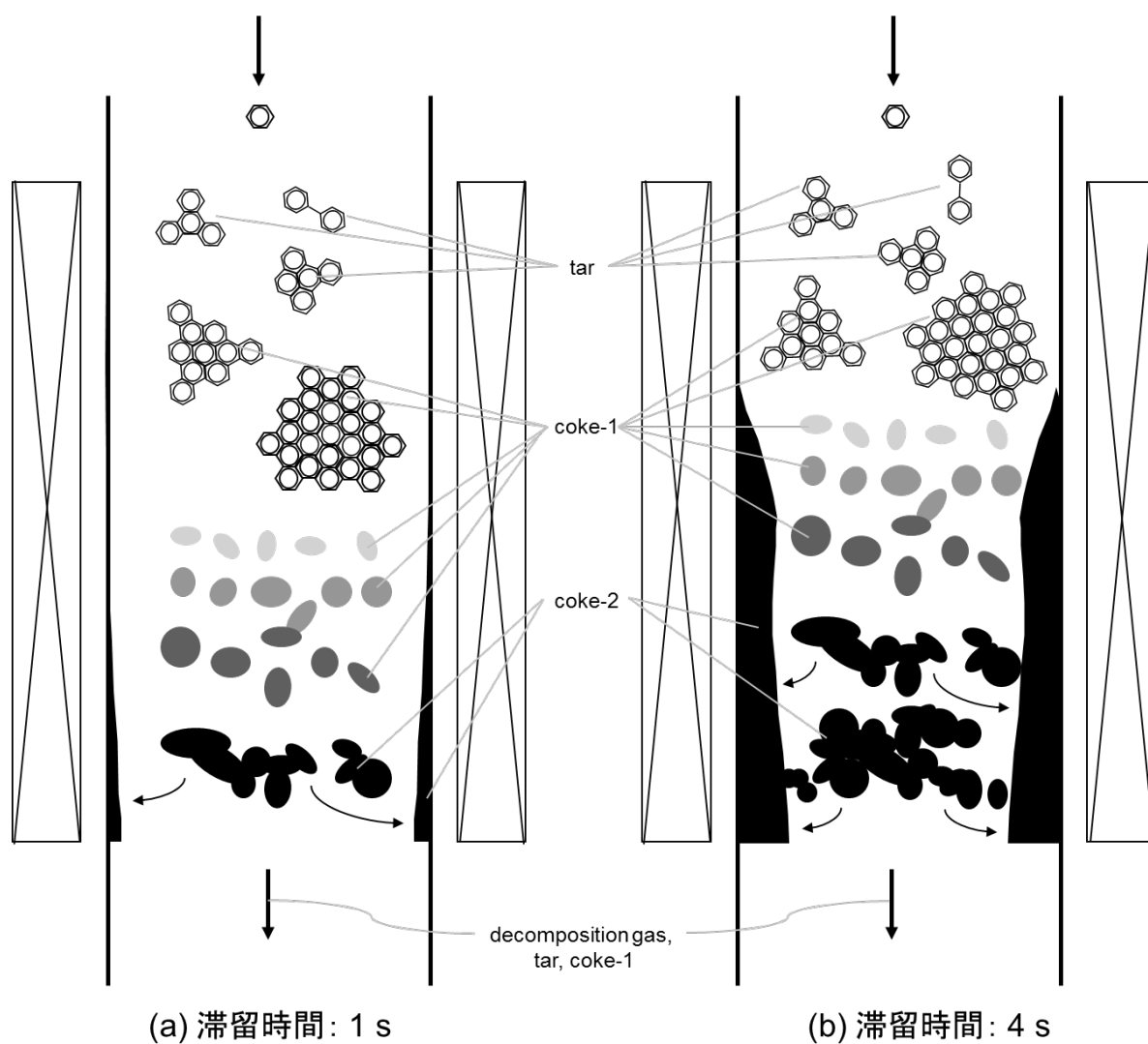


Figure 2.2 The images of tar components, coke-1, and coke-2 in the reactor tube

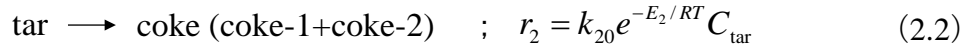
2.3 結果と考察

2.3.1 生成物分布

分解ガス、タール成分、coke-1、および coke-2 についての炭素原子収率および水素原子収率の、ガス滞留時間に対する変化を Fig. 2.3 に示す。なお、Fig. 2.3 では、起

こっている反応や炭化水素の組成の変化の理解を容易にするために、重量ベースではなく、炭素原子および水素原子基準で表現した。カーボンバランスについては、ほぼ全ての実験において、95～105%の間で保持できていることを確認した。ただし、一部の条件では良好な物質収支を得られず、その条件下における coke-2 の水素原子含有量については解析が困難であった。これは前述の通り、coke-2 の水素原子含有量については、熱分解実験前後の水素収支保存の関係から、減算により算出したことに起因している。また、滞留時間 0～1 s における破線については、ベンゼン、タール成分、およびコークについての逐次反応を仮定し、以下のような方法により推算した挙動を外挿線として示す。

逐次反応を仮定した上で量論関係から反応初期の継時変化を推算するために、最も簡単な逐次反応として、以下のような反応を仮定した。



この系の基礎方程式は式(2.3)～(2.5)のように書ける。式(2.3)および式(2.4)より dt を消去し、線形微分方程式を解くと、 C_{tar} はガス滞留時間 t の関数として式(2.6)のように表現できる。

$$dC_{\text{benzene}}/dt = -k_1 C_{\text{benzene}} \quad (2.3)$$

$$dC_{\text{tar}}/dt = k_1 C_{\text{benzene}} - k_2 C_{\text{tar}} \quad (2.4)$$

$$C_{\text{coke}} = C_{\text{benzene0}} - C_{\text{benzene}} - C_{\text{tar}} \quad (2.5)$$

式(2.6)で得た C_{tar} を式(2.5)に代入すると、 C_{coke} は C_{benzene} およびガス滞留時間 t の関数として式(2.7)のように表せる²¹⁾。

$$C_{\text{tar}}/C_{\text{benzene0}} = (1/(1 - \kappa)) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) + (C_{\text{tar0}}/C_{\text{benzene0}}) e^{-k_2 t} \quad (2.6)$$

$$C_{\text{coke}}/C_{\text{benzene0}} = (C_{\text{benzene0}} - C_{\text{benzene}})/C_{\text{benzene0}} - C_{\text{tar}}/C_{\text{benzene0}} \quad (2.7)$$

式(2.6)および式(2.7)より、Fig. 2.3 のプロット(実験データ)を表現可能な k_1 および k_2 をそれぞれ算出し、実際のプロットと重ね合わせた結果を Fig. 2.4 に示す。Fig. 2.4 において、プロットが実験値、実線が計算値を示し、青色のプロットおよび実線がタール成分の収率を、桃色のプロットおよび実線が coke (coke-1 + coke-2) の収率を示す。

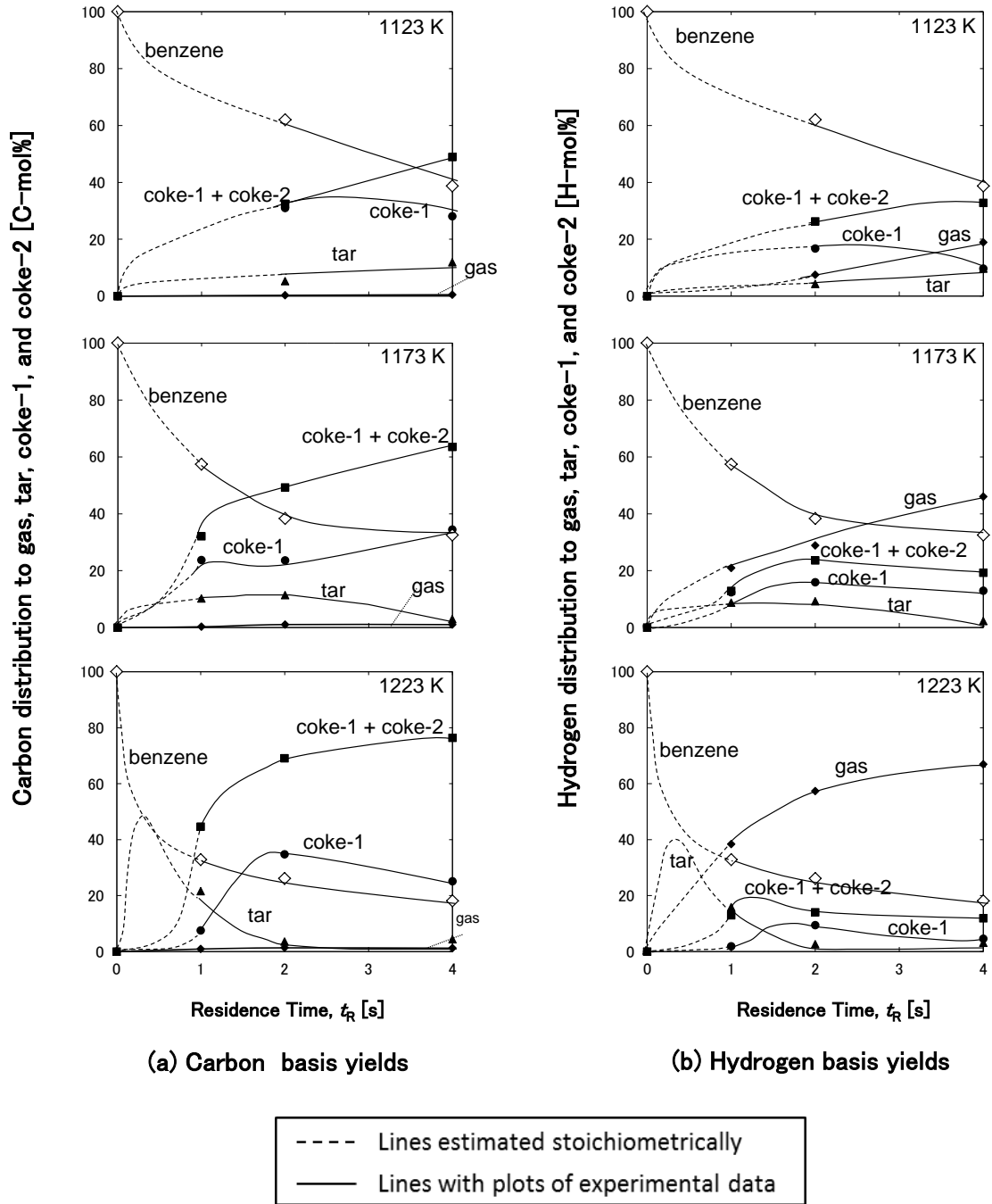


Figure 2.3 Effects of temperature and residence time on the product distributions. The products are categorized to gas, tar, coke-1, and coke-2.

さらに、Arrhenius プロットを行い、その直線の傾きおよび y 切片より、上記のように仮定した簡易反応式 (2.1) および (2.2) における頻度因子 k_{10} 、 k_{20} 、活性化エネルギー E_1 、 E_2 を推算した Arrhenius プロットを Fig. 2.5 に示す。Fig. 2.5 より、 $k_{10} = 6.68 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 、 $E_1 = 361 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $k_{20} = 2.22 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 、 $E_2 = 105 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求まった。Fig. 2.5 より、反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ の反応場では、ベンゼンからタール成分が生成する反応速度定数よりもタール成分からコークが生成する反応速度定数の方が大きくなる一方で、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ および 1223 K のように反応温度が高くなる程、大小関係が逆転し、ベンゼンからタール成分が生成する反応速度定数の方が大きくなることがわかった。

Fig. 2.3 より、反応温度およびガス滞留時間の増加と共に、ベンゼン転化率は単調に増加することがわかった。また、分解ガスの収率についても、単調に増加することがわかった。分解ガスの炭素原子基準の収率は、その他の成分であるタール成分、coke-1、および coke-2 と比較して、非常に低くなる一方で、水素原子基準での収率は高くなることがわかった。特に、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ および 1223 K においては、その他の成分より高くなることがわかった。これは、分解ガスの主成分が水素であるためである。なお、分解ガス収率は、全ての反応温度において、ガス滞留時間の増加に伴って単調増加することがわかった。一方で、タール収率は、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ のデータより、ガス滞留時間の増加に伴って、最大値に達するまで増加した後、徐々に減少することがわかった。coke-1 については、反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ では反応開始当初から生成するような挙動を示すが、一方で反応温度 $T = 1223 \text{ K}$ では、ガス滞留時間が非常に小さな領域ではその収率はほとんど 0 であり、滞留時間と共に増加し始め、最大値に達した後、徐々に減少することがわかった。coke-2 については、反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ では、ガス滞留時間 $t_R = 2 \text{ s}$ 経過後に、coke-1 の収率の減少に伴って生成し始めることがわかった。

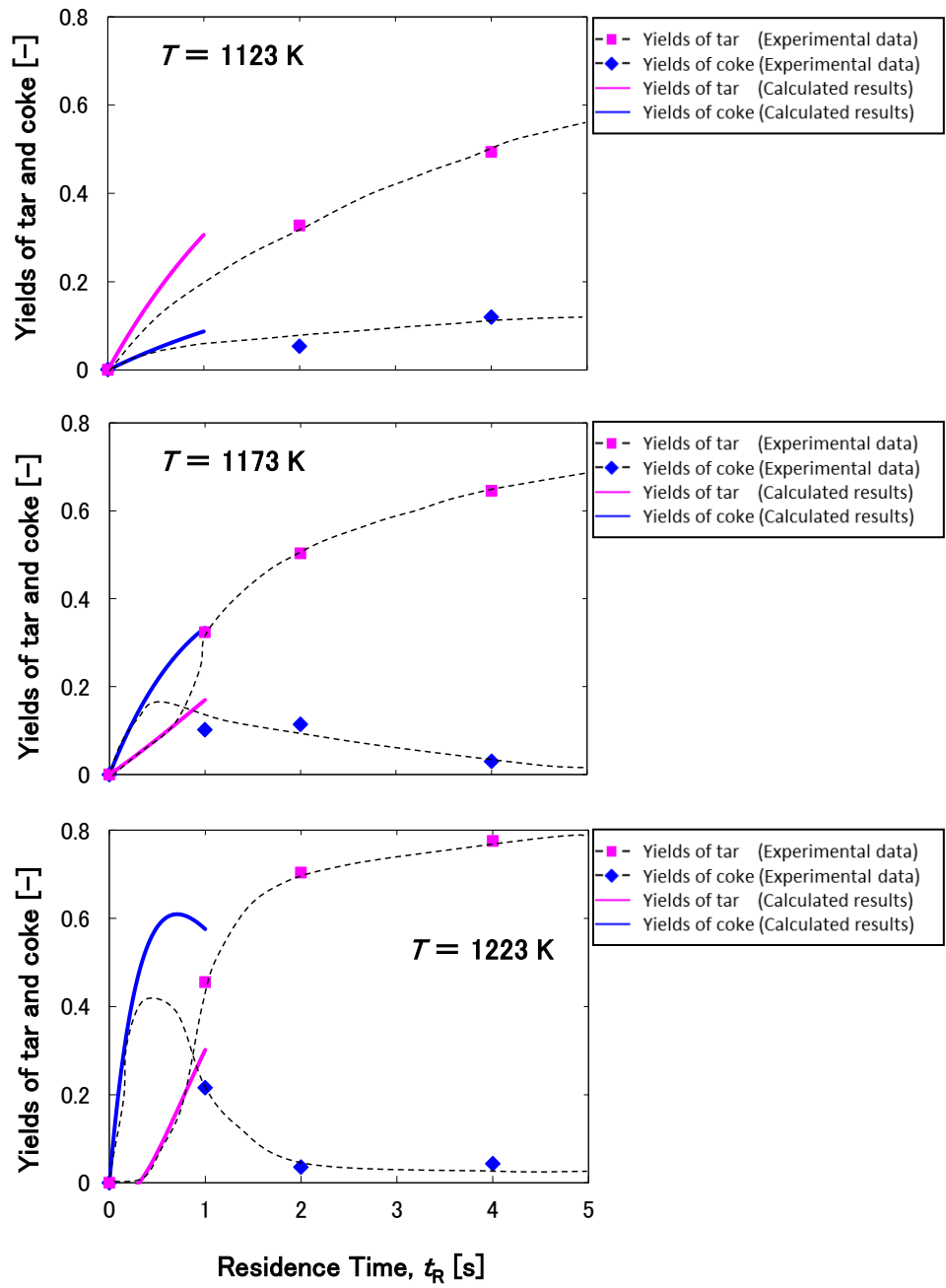


Figure 2.4 Profiles of yields of decomposition gases, tar components, and coke based on consecutive reactions of first order. Lines are calculated results and plots with aid lines are experimental data. Blue lines and plots are yields of tar and pink lines and plots are yields of coke (coke-1 + coke-2).

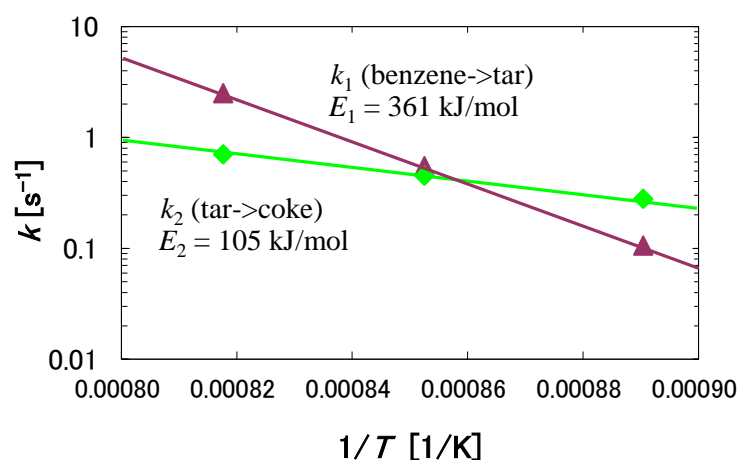


Figure 2.5 Plots of k_1 and k_2 based on Arrhenius equation

一方で、反応温度 $T = 1173$ K および $T = 1223$ K では、coke-1 の生成と同時に coke-2 は生成し始め、その炭素原子基準の収率は、ガス滞留時間の増加に伴って増加することがわかった。また、反応温度 $T = 1223$ K では、炭素原子基準の coke-2 収率の増加速度は coke-1 収率の減少速度より大きくなるように見て取れた。さらに、炭素原子基準の coke-1 および coke-2 の収率の合計値は、全ての反応温度条件において、ガス滞留時間の増加と共に単調増加する一方で、coke-1 および coke-2 の水素原子基準の収率の合計値については、反応温度 $T = 1173$ K および 1223 K において、一定の滞留時間と共に増加し始め、最大値に達した後、徐々に減少することがわかった。この挙動は、滞留時間が大きな条件下では coke-1 および coke-2 の脱水素反応が著しく進行することを意味している。

以上の実験結果より、ベンゼンからコーク生成に至る主な反応は、反応式 (2.8) のように進行すると考えられる。

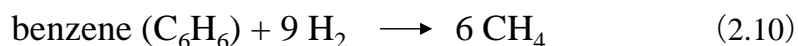


一方で、反応温度 $T = 1223 \text{ K}$ では、炭素原子基準の coke-2 収率の増加速度は coke-1 収率の減少速度より大きくなったことから、反応式 (2.9) のように、ベンゼンが coke-2 に直接取り込まれる反応機構も存在すると考えられる。



2.3.2 分解ガス収率

主な分解ガス成分である水素、メタン、およびアセチレンの反応温度およびガス滞留時間に対する水素原子基準の収率の変化を Fig. 2.6 に示す。Fig. 2.6 より、全ての反応温度条件下において、水素の収率が最も大きく、さらにガス滞留時間の増加に伴って単調増加する結果が得られた。メタンの収率についても同様に、ガス滞留時間の増加と共に単調増加することがわかったが、その収率は低く、反応温度 $T = 1223 \text{ K}$ の条件下でもせいぜい 4 % 程度であることがわかった。また、Fig. 2.6(b) 中の◇、△、および○は、反応式 (2.10) を仮定した際のメタンの平衡収率を示す。



反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ におけるメタンの平衡収率は 19 % であり、反応温度の増加に伴ってその平衡収率は減少する結果が得られた。本実験で得られたメタンの収率は、反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ および 1173 K において、その平衡収率よりはるかに低くなったが、反応温度 $T = 1223 \text{ K}$ では平衡収率 4.4 % に漸近する結果が得られた。これは、反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ および 1173 K の条件下では反応式 (2.10) の反応速度が小さい一方で、反応温度 $T = 1223 \text{ K}$ の条件下では平衡収率に到達するほど反応速度が大きいことを意味している。アセチレンの収率については、反応温度 $T = 1123 \text{ K}$ および 1173 K の条件下では、ガス滞留時間 $t_R = 2 \text{ s}$ 付近で最大値に達することがわかった。

以上の実験結果より、脱水素反応が、全ての反応温度において PAH およびコークを生成するための主反応であると考えられる。また、メタンの収率が非常に低いこと、およびメタン熱分解の PAH およびコーク生成への寄与は無視小であると考えられることから、本実験条件下においては、メタンの生成は、PAH およびコークの生成にあまり影響を与えないことが示唆された。また、アセチレンはより大きな分子量をもつ PAH の生成にとって、非常に重要な役割をもつ化合物であり、HACA 機構を支持することが示唆された。

2.3.2 生成タール収率

全ての実験条件において、合計収率が全タール収率の 98 % 以上を占めていた、主な生成タール成分であるビフェニル (biphenyl、 $C_{12}H_{10}$)、テルフェニル (terphenyl、 $C_{18}H_{14}$)、クオターフェニル (quaterphenyl、 $C_{24}H_{18}$)、フェナントレン (phenanthrene、 $C_{14}H_{10}$)、トリフェニレン (triphenylene、 $C_{18}H_{12}$)、ベンゾ[e]ピレン (benzo[e]pyrene、 $C_{20}H_{12}$)、およびナフト[1,2,3,4-def]クリセン (naphtho[1,2,3,4-def]chrysene、 $C_{24}H_{14}$) のガス滞留時間に対する収率の変化を Fig. 2.7 に示す。また、terphenyl および quaterphenyl については構造異性体も含む。Fig. 2.7 において、ガス滞留時間 $t_R = 0 \sim 1$ s における破線は、Fig. 2.3 同様、ベンゼン、タール成分、およびコーク成分についての逐次反応を仮定し、その量論関係から推算した挙動を示す。また、反応温度 $T = 1173$ K、滞留時間 $t_R = 1 \sim 4$ s における MALDI-TOFMS の結果を Fig. 2.8 に示す。Fig. 2.8 より、 $m/z = 228$ のピークは triphenylene、 $m/z = 306$ のピークは quaterphenyl (異性体含む) に相当しており、顕著なピーク間の m/z の差はおよそ 76 であることがわかった。Fig. 2.7 より、反応温度 $T = 1123$ K において、生成したタール成分の収率は全て単調に増加するにもかかわらず、反応温度 $T = 1173$ K および 1223 K においては、最大値をもつことがわかった。特に biphenyl の最大値は他のタール成分の最大値と比較して最も大きく、次いで triphenylene の最大値が大きいことがわかった。また、その他のタール成分については、terphenyl や quaterphenyl などのフェニル基を含んだ化合物の

収率が比較的大きくなることがわかった。Fig. 2.8 においても、フェニル基を含んだ化合物が優先的に生成することを示している。一方で、MALDI-TOFMS の測定条件下では、triphenylene のような低分子化合物は一部もしくは全て揮発すると考えられることから、triphenylene のピークは Fig. 2.8 においてそれ程顕著なものになっていないと推測できる。

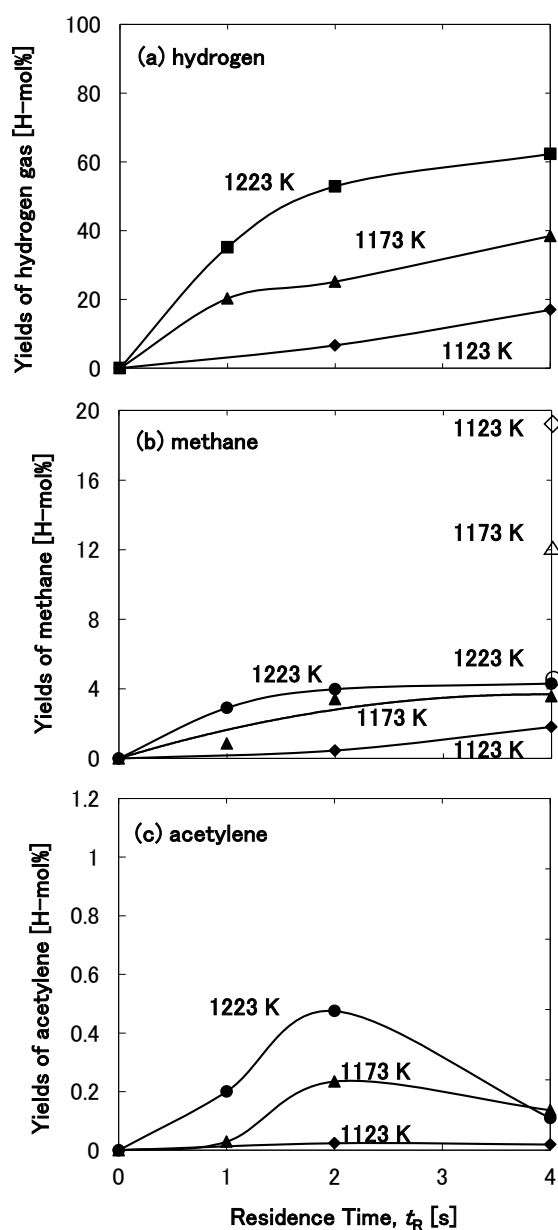


Figure 2.6 Effects of temperature and residence time on the yields of hydrogen, methane, and acetylene. Keys \diamond , \triangle , \circ in Panel (b) are methane yields calculated by assuming the equilibrium of reaction $C_6H_6 + 9H_2 \rightleftharpoons 6CH_4$.

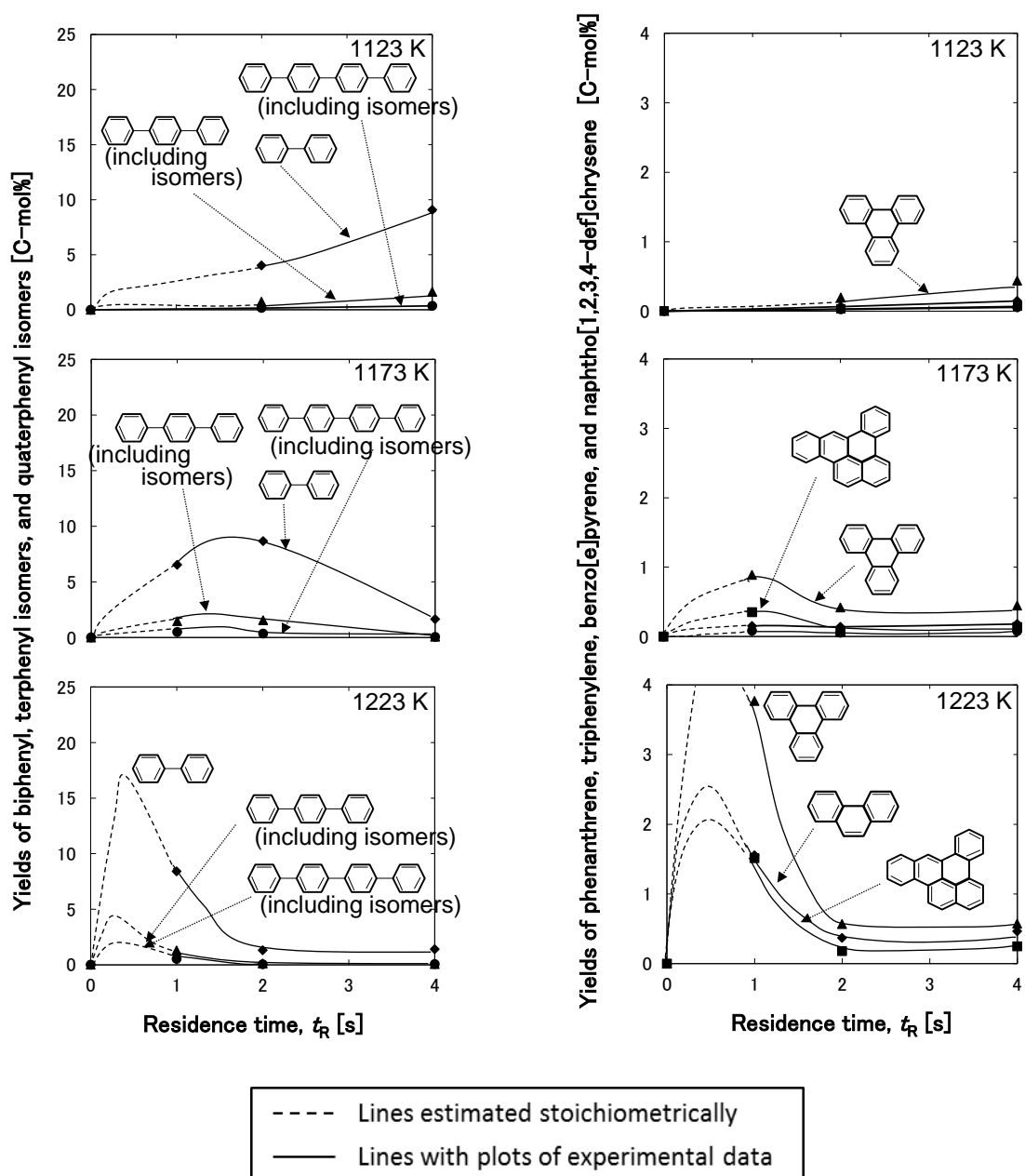


Figure 2.7 Effects of temperature and residence time on the yields of main tar components: biphenyl, terphenyl isomers, quaterphenyl isomers, phenanthrene, triphenylene, benzo[e]pyrene, and naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysene.

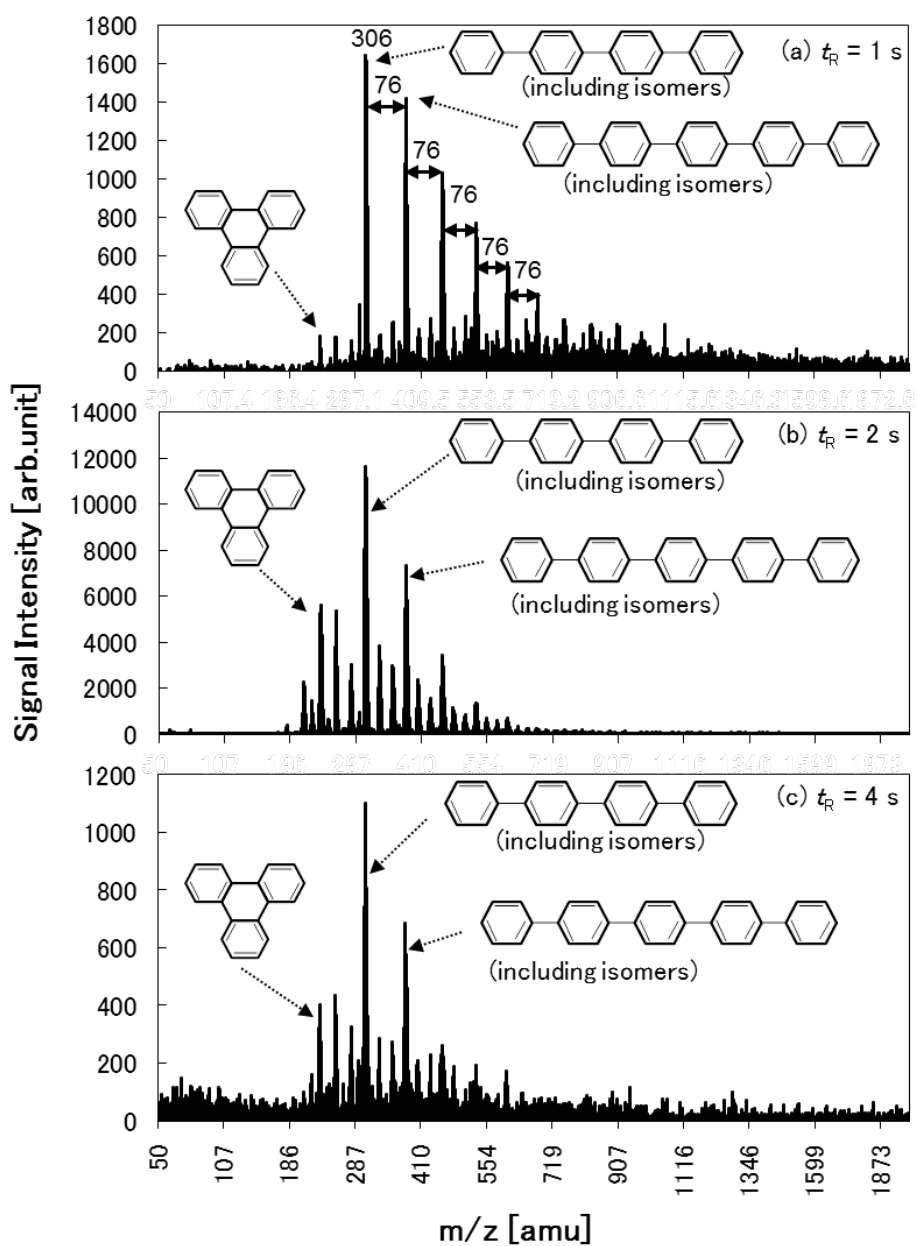
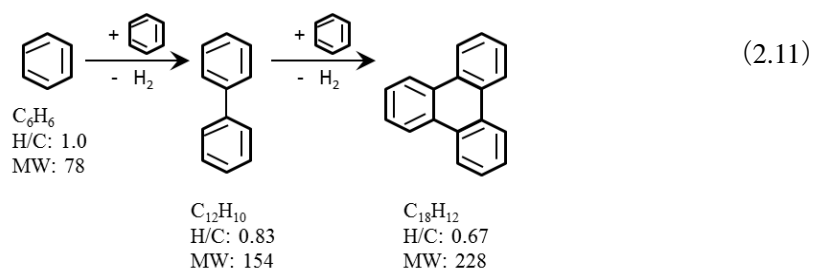


Figure 2.8 Change of molecular weight distribution of tar with increasing residence time at 1173 K.

以上の実験結果より、全てのタール成分は、大きな PAH 化合物やコークを生成する重質化反応における中間生成物であると考えられる。また、triphenylene は反応機構 (2.11) を経て生成し、triphenylene の収率が biphenyl を除いた全タール成分中最も大きいことから、反応機構 (2.11) は本反応において支配的な反応の 1 つであると推測できる。この推測は、近年 Shukla らによってなされた研究結果¹⁵⁾を検証するものである。さらに、この推測に基づくと、大きな PAH 化合物やコークを生成する重質化反応において、ベンゼンが付加するとき、1 mol の水素を生成する PA (Phenyl addition) 機構に基づく反応だけではなく、2 mol の水素を生成する反応も重要であることが示唆される。



2.3.3 coke-1 および coke-2 のキャラクタリゼーション

coke-1 (浮遊コーク) および coke-2 (壁面コーク) は、元素分析計によって成分分析を実施した。さらに、coke-1 は MALDI-TOFMS によっても成分分析を試みた。Fig. 2.9 に反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ 、ガス滞留時間 $t_R = 1 \text{ s}$ 条件下において生成した coke-1 の分子量分布を示す。MALDI-TOFMS で得られる、分子量分布はやや定性的ではあるが、平均的な分子量分布に関する情報を得ることができる。ガス滞留時間 $t_R = 1 \text{ s}$ 条件下では、タール成分の分子量分布で見られたピークと同じピークが明確に観察された。 m/z 値の小さい順に、306、382、458、534、…であり、これは隣接したピーク間の m/z 値の差が全て 76 であることを示している。このことから、PA 機構が、熱分解反応の初期

段階においてより重質な PAH を形成する際に、非常に重要な役割を果たしていることがわかる。その中でも特に、 $m/z = 306$ に相当すると思われる quaterphenyl は coke-1 の主な前駆体の 1 つであることを Fig. 2.9 は示唆している。しかしながら、ガス滞留時間 $t_R = 2$ および 4 s 条件下では、分子量分布は広範囲にわたっており、ガス滞留時間 $t_R = 1$ s 条件下で見られたような明確なピークは見られなかった。したがって、ガス滞留時間 $t_R = 2$ および 4 s 条件下で生成した coke-1 を構成する成分の m/z 値を MALDI-TOFMS の分子量分布から推定することは困難であることがわかった。これはおそらく、MALDI-TOFMS は、大きな分子量をもつ化合物の組成を特定することにおいてあまり有効な分析手法でないことが原因であると考えられる。

そこで次に、ガス滞留時間 $t_R = 2$ および 4 s 条件下において生成した coke-1 を構成する成分組成を明らかにするために、ガス滞留時間 $t_R = 2$ s 条件下で生成した coke-1 を FT-ICR MS によって測定した。その結果を Fig. 2.10 に示す。得られた分子量分布より、 $m/z = 300 \sim 1000$ の間に明確なピークが多数見られた。最も大きなピークは、 $m/z = 498.14119$ であった。Fig. 2.9 および 2.10 を比較すると、Fig. 2.10 のいくつかのピークの m/z 値が、Fig. 2.9 のピークと一致しており、coke-1 を構成する化合物の分子量が滞留時間の増加に伴って大きくなることがわかった。しかし一方で、Fig. 2.9 に見られた $m/z = 306, 382, 458, 534, \dots$ に対応する、PA 機構により生成すると考えられる化合物に相当するピークが Fig. 2.10 にはほとんど見られなかった。これはおそらく、滞留時間 $t_R = 1$ s および 2 s 条件下で得られた coke-1 に含まれる化合物の分子構造が明らかに異なるものであることが原因であると考えられる。すなわち、滞留時間の増加に伴って coke-1 がより縮合し、PA 機構により生成した化合物が消失することを示唆している。FT-ICR MS の最大の特徴は、微量成分を特定できる点であり、Fig. 2.10 に示すように驚くほど精度の高い m/z 値を取得できるところにある。精度の高い m/z 値がわかれば、そのピークに相当する化合物の分子構造を特定することが十分可能となる。Table 2.4 に、 m/z 値から推定した、生成した coke-1 中の主成分の分子式を示す。推定した化合物の m/z 値と測定したピークの m/z 値の差は全成分において 0.003 以下であり、coke-1 を構成する分子構造は高精度で特定できたことを意味している。さらに、Fig. 2.10 より、隣接したピーク間の m/z 値は 24 もしくは 26 となることがわかった。 m/z 値の差が 24 であることは、HACA 機構がコークの成長に大いに関係していることを意味し

ている。さらに、ピーク間の距離が 26 であることは、PAC 機構も同時に起こることを示唆している。なぜなら、PAC 機構による反応が起こることで、分子量が 74 増加することがわかっており、ある化合物に HACA 機構による反応が 2 段階起こり生成する化合物と、同一の化合物に PAC 機構による反応が 1 段階起こり生成する化合物の分子量の差が 26 となるからである。この結果は、coke-1 の成長過程において、滞留時間が短い条件下ではまず PA 機構が優先的に起こるが (Fig. 2.9)、その後 HACA 機構および PAC 機構が逐次的に起こることを示唆している。

coke-1 および coke-2 の水素／炭素原子比 H/C の平均値のガス滞留時間に対する変化を Fig. 2.11 に示す。H/C 値は、元素分析計により得た結果より算出した。前述の通り、coke-2 の水素原子含有量は、熱分解実験前後の水素収支から減算により算出したので、その中でも特にカーボンバランスが良好な条件 (95～105 %) の H/C 値のみ Fig. 2.11 にプロットした。coke-1 および coke-2 共に、H/C 値は、反応温度の上昇およびガス滞留時間の増加に伴って減少する結果が得られた。

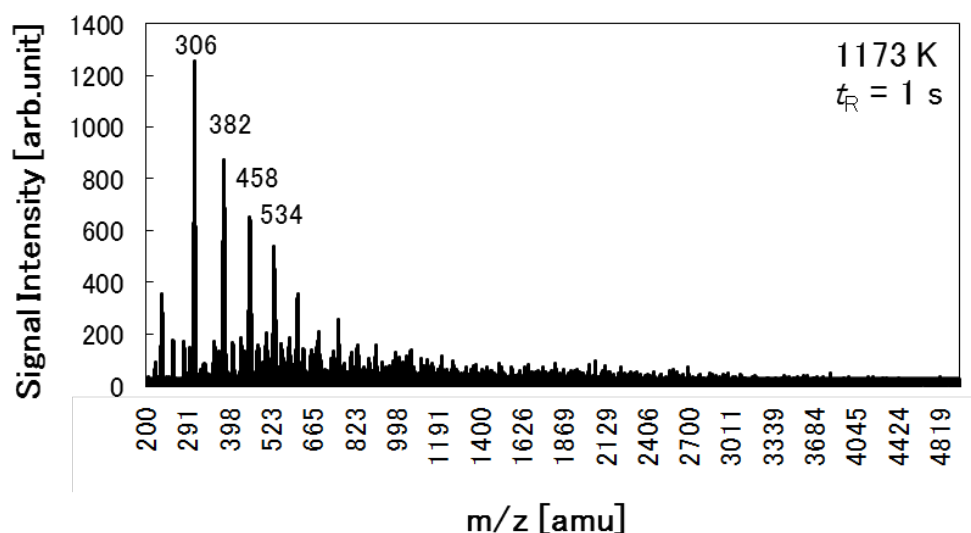


Figure 2.9 Change of molecular weight distribution of coke-1 with residence time of 1 s at 1173 K.

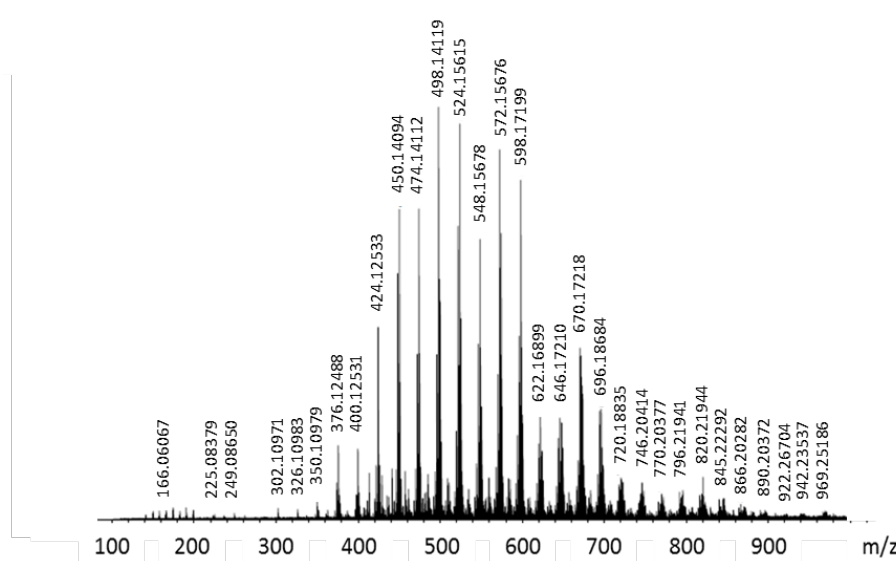


Figure 2.10 FT-ICR mass spectrum of coke-1 at a residence time of 2 s at temperature of 1173 K.

このことから、熱分解反応の促進と共に、coke-1 および coke-2 に含まれる化合物がより縮合した構造へと成長することがわかった。渦巻状に縮合しながら成長する構造の PAH を仮定すると、H/C 値より平均分子サイズを推定することが可能となる。上記構造を示す PAH の分子式は、式(2.12)のように表現できる²³⁾。

$$\text{C}_{6/\alpha^2}\text{H}_{6/\alpha} \quad (2.12)$$

ただし、式(2.12)中の α は H/C 値である。反応温度 $T=1173$ K において、coke-1 の H/C 値はガス滞留時間 $t_R=1$ s では H/C=0.52、時間 $t_R=4$ s では H/C=0.38 となり、平均分子式は式(2.12)より、それぞれ $\text{C}_{22}\text{H}_{11.5}$ および $\text{C}_{42}\text{H}_{15.8}$ と推定される。なお、分子量はそれぞれ 275.5 および 520 となる。coke-2 については、本研究では分子量分布を測定できなかったが、Fig. 2.11 および式(2.12)より、反応温度 $T = 1173$ K において生成する coke-2 の平均分子式は、ガス滞留時間 $t_R = 1$ s、2 s、および 4 s では、それぞれ $\text{C}_{49}\text{H}_{17.1}$ 、 $\text{C}_{67}\text{H}_{20}$ 、 $\text{C}_{104}\text{H}_{25}$ と推定される。

Table 2.4 Estimated molecular formulae for the peaks observed in coke-1

Meas. mass [u]	difference [u]	Molecular formula	Formula mass [u]
302.10971	0.0001	C ₂₄ H ₁₄	302.10956
326.10983	0.0003	C ₂₆ H ₁₄	326.10956
350.10979	0.0002	C ₂₈ H ₁₄	350.10957
376.12488	-0.0003	C ₃₀ H ₁₆	376.12522
400.12531	0.00009	C ₃₂ H ₁₆	400.12522
424.12533	0.0001	C ₃₄ H ₁₆	424.12522
450.14094	0.00007	C ₃₆ H ₁₈	450.14087
474.14112	0.0002	C ₃₈ H ₁₈	474.14087
498.14119	0.0003	C ₄₀ H ₁₈	498.14087
524.15615	-0.0004	C ₄₂ H ₂₀	524.15652
548.15678	0.0003	C ₄₄ H ₂₀	548.15652
572.15676	0.0002	C ₄₆ H ₂₀	572.15653
598.17199	-0.0001	C ₄₈ H ₂₂	598.17218
622.16899	-0.003	C ₅₀ H ₂₂	622.17218
646.17218	0.000001	C ₅₂ H ₂₂	646.17218
696.18684	-0.001	C ₅₆ H ₂₄	696.18783
720.18835	0.0005	C ₅₈ H ₂₄	720.18783
746.20414	0.0007	C ₆₀ H ₂₆	746.20348
770.20377	0.0003	C ₆₂ H ₂₆	770.20348
796.21941	0.0003	C ₆₄ H ₂₈	796.21914
820.21944	0.0003	C ₆₆ H ₂₈	820.21914

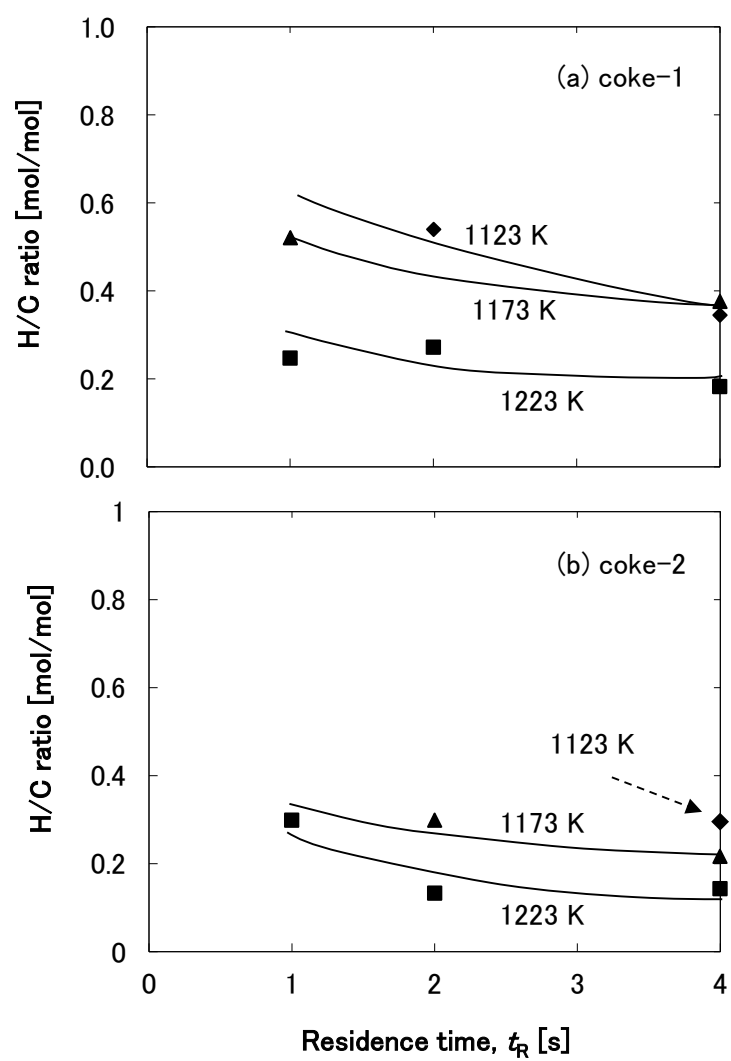


Figure 2.11 Change of H/C ratio of coke-1 and coke-2 against residence time.

2.3.4 全生成物についての分子量分布

前述の結果より、ベンゼンの熱分解によって得られる、タール成分や縮合した PAH からなるコーク成分を含んだ全ての生成物について、分子量分布が定量的に得られたことになる。そこで、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ において、各種生成物の分子量分布を組み合わせることで、分解ガス成分を除いた全生成物のカーボン数基準の分子量分布を求めた。結果を Fig. 2.12 に示す。なお、coke-2 は上述で推算した平均分子式により表現した。Fig. 2.12 より、どのような分子量の生成物がガス滞留時間の増加に伴って生成し、変化していくかがわかる。熱分解初期段階における生成物のうち、 m/z 値が 154 の化合物は biphenyl を、 m/z 値が 228 および 230 の化合物は triphenylene および terphenyl (異性体含む) に相当すると考えられる。Fig. 2.12 では、これらの化合物が PA 機構や PAC 機構に基づくフェニル付加反応によってより縮合した PAH に成長することを示唆している。これらの結果より、coke-1 および coke-2 は共に、異なる分子量をもった化合物が混合したものであり、分子量分布は、熱分解反応が進行するにつれて高分子量側へシフトすると考えられる。

反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ 、ガス滞留時間 $t_R = 2 \text{ s}$ の条件下で生成した coke-1 および coke-2 の SEM 画像を Fig. 2.13 に示す。coke-1 は直径 $2.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の球形粒子に見える一方で、coke-2 は直径 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の互いに結合した粒子のように見える。coke-2 の概観については、Zheng らによってなされた研究結果²²⁾と合致する。

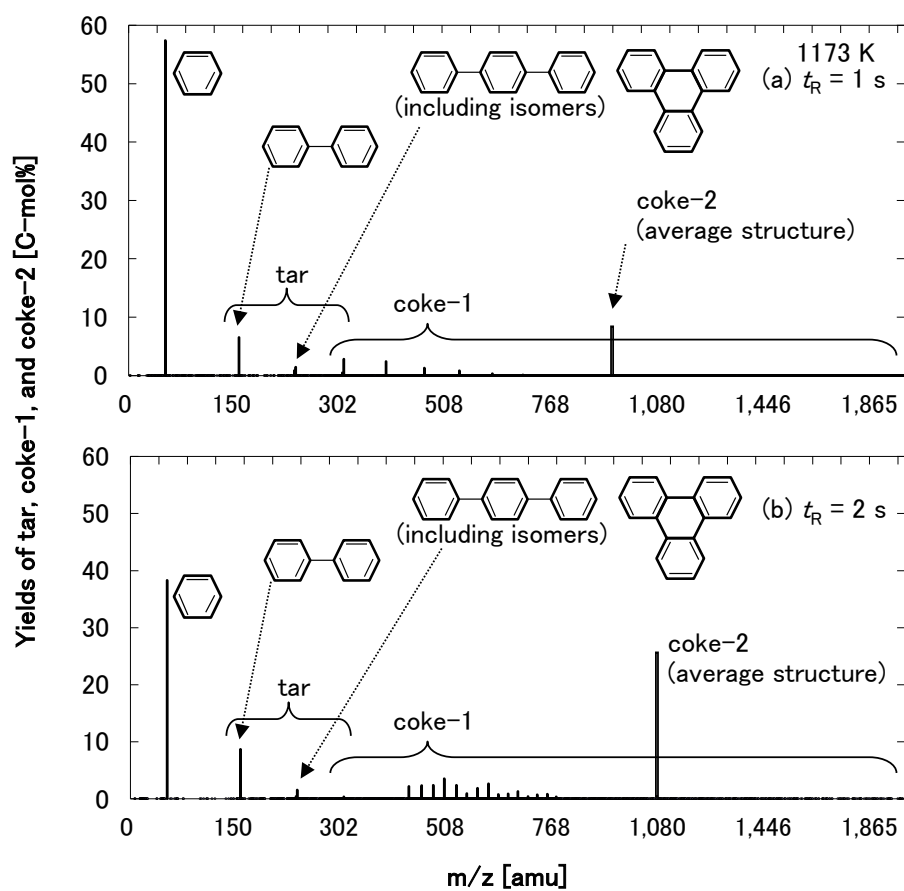


Figure 2.12 Molecular weight distribution constructed from individual molecular weight distributions of tar, coke-1, and coke-2 for the products obtained at 1173 K.

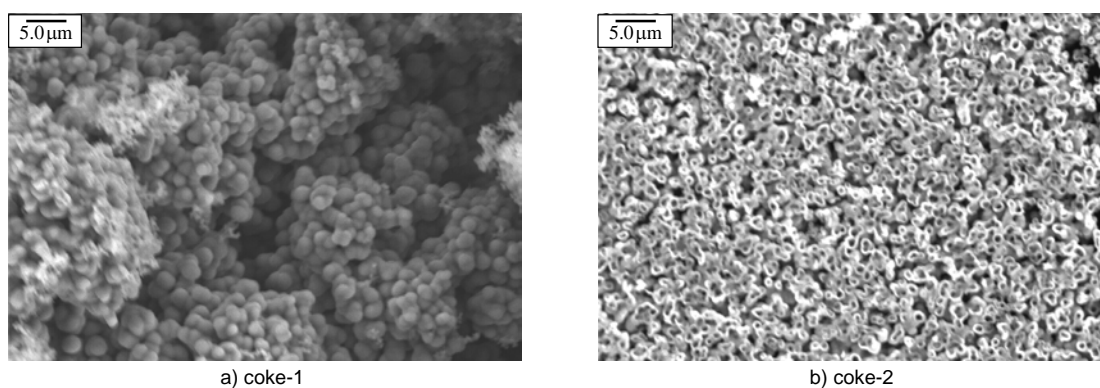


Figure 2.13 SEM images of coke-1 (a) and coke-2 (b) formed at a residence time of 2 s at 1173 K.

2.3.5 初期段階でのコーク生成機構の提案

熱分解反応により得られる生成物について、詳細かつ定量的な分析に基づいた前項までの議論により、coke-1 および coke-2 を生成するまでの反応機構を検討した。前項までの検討結果に基づいて考えられる、ベンゼンを起点としてタール成分が熱分解により生成する反応機構を Fig. 2.14 に示す。Fig. 2.15 には、分子量 306 である quaterphenyl isomers ($C_{24}H_{18}$ 、異性体含む) および分子量 302 である dibenzo[fg,op]naphthacene ($C_{24}H_{14}$) を起点として、coke-1 の成長機構に大きく寄与していると考えられる PA 機構、HACA 機構、および PAC 機構に基づく反応およびそれに伴う生成物の一例を記した。さらに、Fig. 2.15 中に各化合物の H/C 値を記した。H/C 値は Fig. 2.11 と矛盾しないことから、提案した本反応機構は妥当であると考えられる。

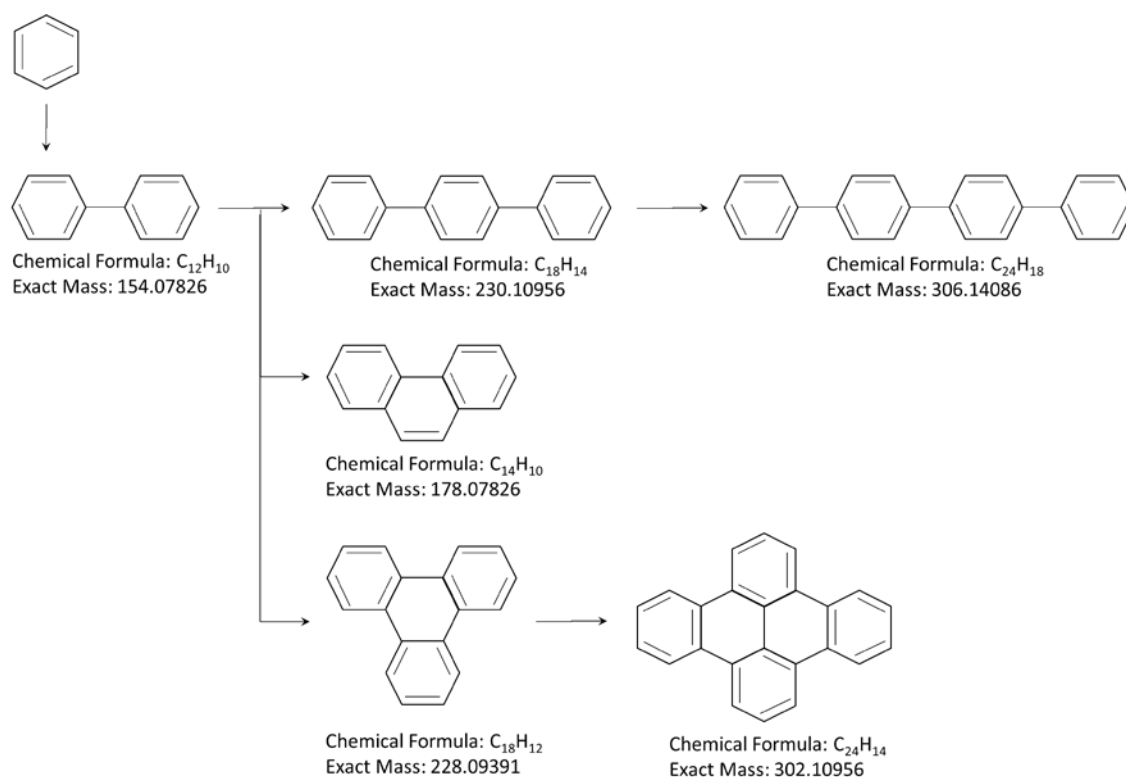


Figure 2.14 Suggested reaction paths of benzene pyrolysis to form tar.

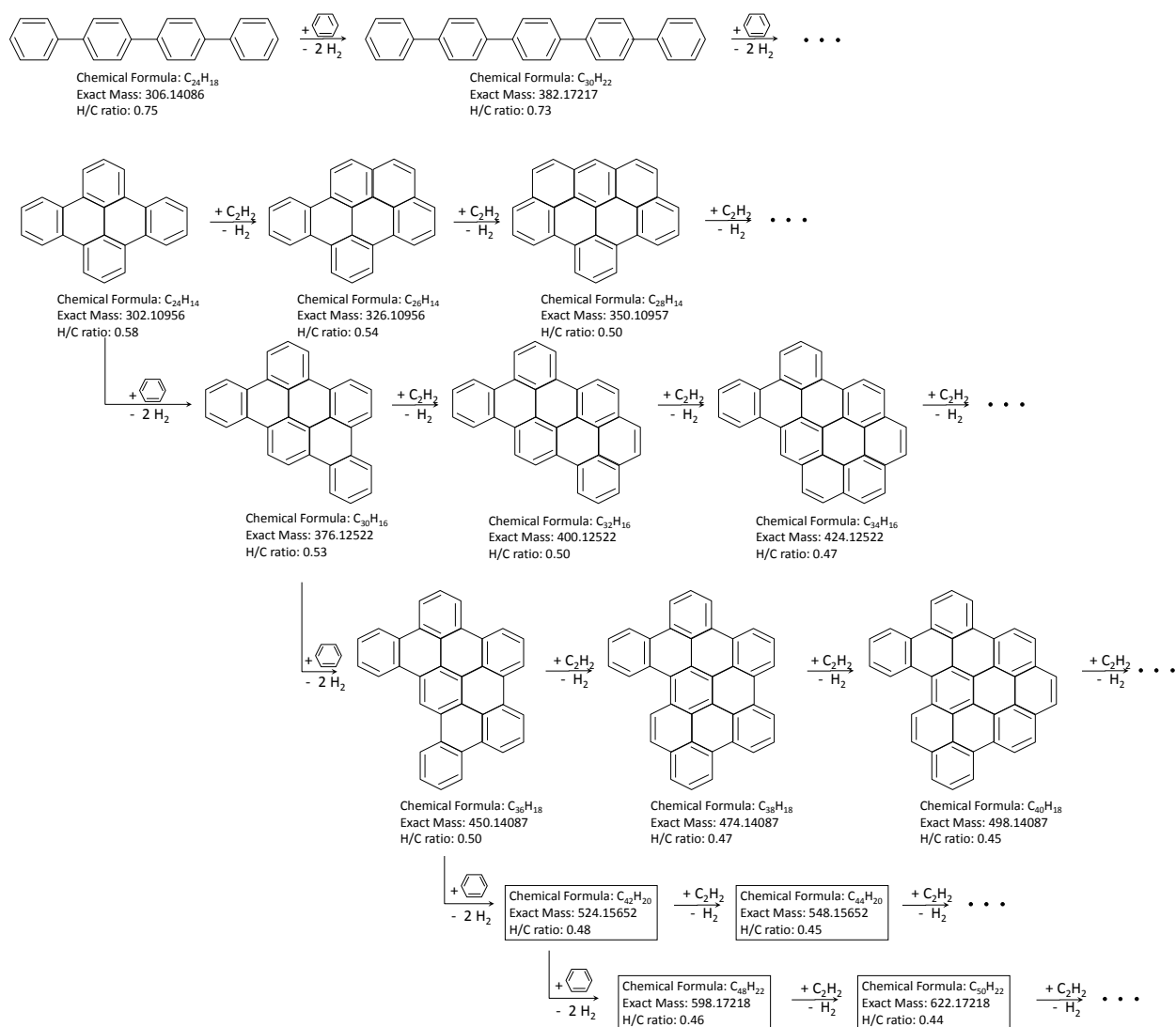


Figure 2.15 Suggested reaction paths of benzene pyrolysis to form coke-1 via tar.

2.3.6 ベンゼン濃度依存性

原料であるベンゼン濃度を変えたときの、分解ガス、生成タール、coke-1、および coke-2 のガス滞留時間に対する収率の変化を Fig. 2.16 に示す。Fig. 2.16 より、ベンゼン分率 5 vol-% の条件下では、生成タール全成分の合計収率は単調に増加することがわかった。一方で、ベンゼン分率 7.5 vol-% および 10 vol-% の条件下では、滞留時間 $t_R = 2$ s 以内に最大値をもつことがわかった。また、ベンゼン濃度 5 vol-%、滞留時間 $t_R = 0 \sim 2$ s およびベンゼン分率 7.5 vol-%、滞留時間 $t_R = 0 \sim 1$ s の条件下において、タール成分および coke-2 は優先的に生成する一方で、coke-1 はほとんど生成しないことがわかった。さらに、ベンゼン分率 7.5 vol-%、滞留時間 $t_R = 2 \sim 4$ s およびベンゼン分率 10 vol-%、滞留時間 $t_R = 1 \sim 4$ s の条件下では、ベンゼンの減少分が coke-2 の生成分とほぼ同じ値であることから、ベンゼンから直接 coke-2 が生成する反応が優先的に起こっていると考えられる。

以上の実験結果より、ベンゼン分率が 5 vol-% や 7.5 vol-% のように低濃度条件である程、反応初期のガス滞留時間が短い条件下においては、coke-1 より coke-2 が優先的に生成すると考えられる。これは、原料であるベンゼンが低濃度条件である程、ベンゼンのフィード量(ガス流通量)に対する反応管壁面の表面積の影響が大きくなるからであると推察される。また、Fig. 2.3 の結果も加味すると、ベンゼン濃度が 10 vol-% 以上の高濃度条件下においては、たとえ反応温度が比較的低くても、おそらく coke-1 の生成反応が coke-2 の生成反応より優先的に進行すると考えられる。しかし、反応温度が 1223 K のように高くなり過ぎると、たとえベンゼン濃度が高い条件下であっても、coke-2 の生成反応が優先的に進行するものと予想される。

本実験系における熱分解(重質化)反応の、ベンゼンについての反応次数を検討するために、ベンゼンの転化率 x の関数 $x/(1-x)$ とベンゼンの原料濃度との関係を Fig. 2.17 に整理した。これは見かけの 1 次反応速度定数に相当する。単調増加であることから、本熱分解(重質化)反応は、ベンゼンの n 次反応($n > 1$)であることが示唆される。反応次数が 1 より大きくなっている原因の 1 つとして、反応管壁面上で進行すると考えている、ベンゼンが直接 coke-2 に取り込まれる反応の存在が挙げられる。

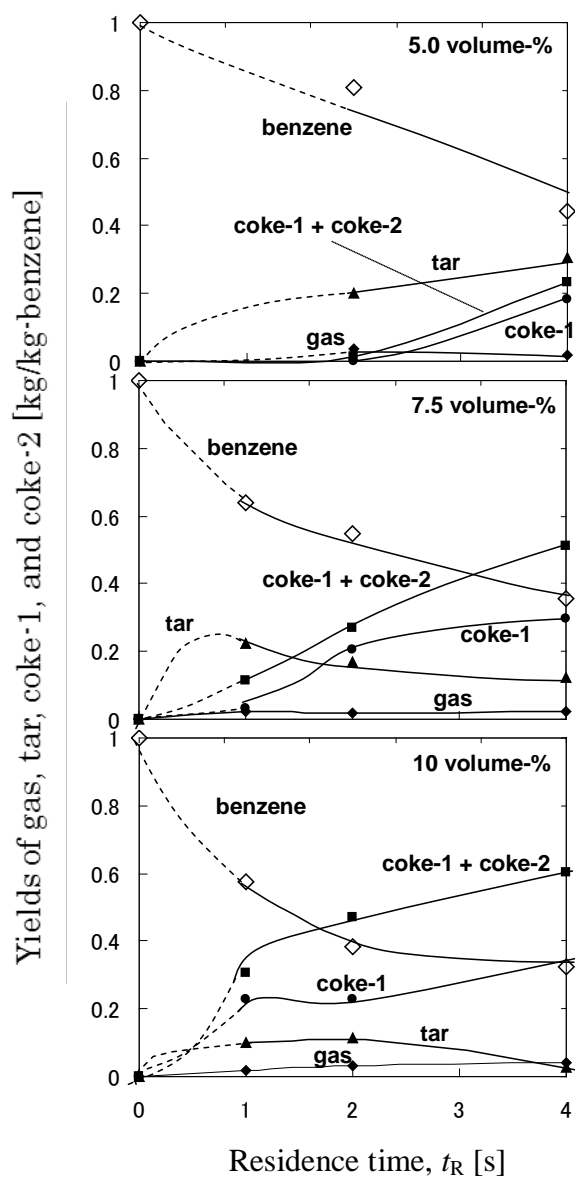


Figure 2.16 Effects of benzene concentration and residence time on the product distributions at 1173 K. The products are categorized to gas, tar, coke-1, and coke-2.

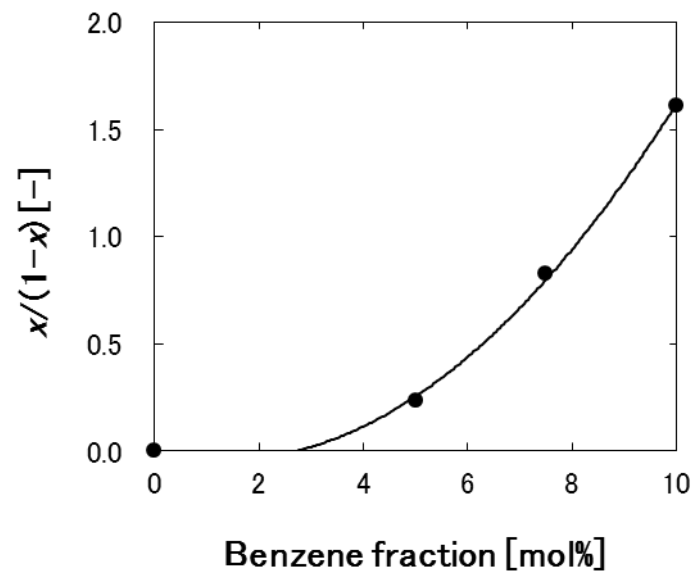


Figure 2.17 Correlative relationship between benzene concentration and apparent first-order reaction-rate constant.

2.4 結言

本章では、PAH、煤、もしくはコークの生成および成長において、反応機構の起点となる主成分のベンゼンの気相での熱分解反応を、小スケールの気流層型反応装置を用いて反応温度 $T = 1123$ 、 1173 、および 1223 K、ガス滞留時間 $t_R = 1 \sim 4$ s の条件下で行うことで、コーク生成の初期段階における反応機構を定量的に解析した。最も注目する結果は、熱分解反応により得られた生成物について詳細に解析するに足る良好なカーボンバランス (95 ~ 105 %) を保持できている実験データが得られたことである。合計収率が全タール収率の 98 % 以上を占めていた主なタール成分は、ビフェニル (biphenyl, $C_{12}H_{10}$)、テルフェニル (terphenyl, $C_{18}H_{14}$)、クオターフェニル (quaterphenyl, $C_{24}H_{18}$)、フェナントレン (phenanthrene, $C_{14}H_{10}$)、およびトリフェニレン (triphenylene, $C_{18}H_{12}$) である。生成コークについては、反応管出口で捕集したコーク (coke-1)、および反応管壁面上に付着したコーク (coke-2) に分類した。coke-1 を形成する化合物は、元素分析および分子量分布により定量した。極めて高い分解能を有するフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS) を用いることで、coke-1 を形成する成分として、ジベンゾ[fg,op]ナフタセン (dibenzo[fg,op]naphthacene, $C_{24}H_{14}$) を含むいくつかの化合物を特定した。coke-2 については、平均分子構造を推定するために、元素分析を行った。また、ベンゼン濃度依存性についても、上記と同様の解析を実施することで明らかとなった。さらに、熱分解生成物について詳細に分析し、定量することで、タールおよびコークを構成する化合物を形成する反応機構を提案した。本研究で得た知見および情報は、原料がベンゼンである場合に限らず、その他の芳香族化合物を含むタールを起点とした PAH、煤、もしくはコークの生成および成長機構の理解に価値を有するものとなるであろう。

【参考文献】

- 1) Haynes, B. S. and Wagner, H. G.; "Soot Formation," *Progress in Energy and Combustion Science*, **7**, 229-273 (1981).
- 2) Wang, H. and Frenklach, M.; "A Detail Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames," *Combust and Flame*, **110**, 173-221 (1997).
- 3) Lindstedt, R.P. and Skevis, G.; "Chemistry of Acetylene Flames," *Combust. Sci. Technol.*, **125**, 73-137 (1997).
- 4) Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., and Cox, C.; "Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain," *Inhal. Toxicol.*, **16**, 437-445 (2004).
- 5) Simmons, B. and Williams, A.; "A Shock Tube Investigation of the Rate of Soot Formation for Benzene, Toluene/n-Heptane Mixture," *Combustion and Flame*, **71**, 219-232 (1988).
- 6) Hayashi, S. and Miura, T; "Simulation of Soot Aggregates Formed by Benzene Pyrolysis," *Combustion and Flame*, **117**, 851-860 (1999).
- 7) Appel, J. and Bockhorn, H.; "Kinetic Modeling of Soot Formation with Detail Chemistry and Physics; Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons," *Combustion and Flame*, **121**, 122-136 (2000).
- 8) D'Anna, A., D'Alessio, A., and Kent, J.; "A Computational Study of Hydrocarbon Growth and the Formation of Aromatic in Coflowing Laminar Diffusion Flames of Ethylene," *Combustion and Flame*, **125**, 1196-1206 (2001).
- 9) Richter, H., Granata, S., Green, W, H., and Howard, J, B.; "Detailed Modeling of PAH and Soot Formation in a Laminar Premixed Benzene/Oxygen/Argon Low-Pressure Flame," *Proceeding of the Combustion Institute*, **30**, 1397-1405 (2005).
- 10) Balthasar, M. and Frenklach, M.; "Detailed Kinetic Modeling of Soot Aggregate

- Formation in Laminar Premixed Flames,” *Combustion and Flame*, **140**, 130-145 (2005).
- 11) Hou, K. C. and Palmer, H. B.; “The Kinetic of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System,” *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 863-868 (1965).
 - 12) Frenklach, M. and Wang, H.; “Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth,” *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, 1559-1566 (1990).
 - 13) Vlasov, P. A. and Warnatz, J.; “Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis behind Shock Waves,” *Proceedings of the Combustion Institute*, **29**, 2335-2341 (2002).
 - 14) Wang, D., Violi, A., Kim, D. H., and Mullholland, J.A.; “Formation of Naphthalene, Indene, and Benzene from Cyclopentadiene Pyrolysis: A DFT Study,” *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4719-4725 (2006).
 - 15) Shukla, B. and Koshi, M.; “Comparative study on the growth mechanisms of PAH,” *Combustion and Flame*, **158**, 369-375 (2011).
 - 16) Mead, F.C. and Burk, R. E.; “Thermal Reactions of Benzene,” *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 299-301 (1935).
 - 17) Sakai, T., Wada, S., and Kunugi, T.; “Kinetic Study of Thermal Reaction of Benzene,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**, 305-308 (1971).
 - 18) Park, J., Burova, S., Rodgers, A.S., and Lin, M. C.; “Experimental and Theoretical Studies of the $C_6H_5 + C_6H_6$ Reaction,” *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9036-9041 (1999).
 - 19) Shukla, B., Susa, A., Miyoshi, A., and Koshi, M.; “In Situ Direct Sampling Mass Spectrometric Study on Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toluene Pyrolysis,” *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8308-8324 (2007).
 - 20) Shukla, B., Tsuchiya, K., and Koshi, M.; “Novel Products from $C_6H_5 + C_6H_6/C_6H_5$ Reactions,” *J. Phys. Chem. A*, **115**, 5284-5293 (2011).
 - 21) 「反応工学」 橋本健治、 培風館 (2000)
 - 22) Yi, Z. J. and Chao, G.; “Large-scale Synthesis and Characterization of Carbon

- Spheres Prepared by Direct Pyrolysis of Hydrocarbons,” *Carbon*, **43**, 1944-1953.
- 23) Solum, M. S., Pugmire, R. J., and Grant, D. M. ; “¹³C Solid-State NMR of Argonne Premium Coals,” *Energy & Fuels*, **3**, 187-193 (1989).
- 24) Miyabayashi, K., Naito, Y., Yamada, M., Miyake, M., Ushio, M., Fuchigami, J., Kuroda, R., Ida, T., Hayashida, K., and Ishihara, H. ; “Composition Analysis of Deasphalted Oil before and after Hydrocracking Over Zeolite Catalyst by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry,” *FUEL PROCESSING TECHNOLOGY*, **89**, 397-405 (2008).

第 3 章 熱分解の素反応モデル

3.1 緒言

ベンゼンの熱分解における気相反応特性について、気流層型反応器を用いた連続熱分解実験による検討を行った結果、反応温度 $T = 1123 \sim 1223 \text{ K}$ 以上、ガス滞留時間 $t_R = 1, 2$ 、および 4 s の条件下で、分解ガス、タール、コーク前駆体、および反応管壁面上に付着する膜状のコークが生成することが第 2 章で明らかになった。これらの生成物の反応特性について、高精度かつ定量的に議論するための熱分解反応モデルを構築することは、煤やコークの成長を制御しつつタールの有効利用をするためのプロセスやその運転条件を構築する際には非常に重要であることがわかる。

既往の研究では、メタン (CH_4)、エチレン (C_2H_4)、アセチレン (C_2H_2)、プロパン (C_3H_8)、プロピレン (C_3H_6)、およびブタン (C_4H_{10}) を含む軽質炭化水素を原料とした、素反応から構成される熱分解反応モデルに関する事例は幾つかある¹⁻⁶⁾。しかしながら、芳香族化合物の成長反応まで加味した気相反応の素反応モデルを構築することは非常に困難である。一方で、則永らは、不飽和の軽質炭化水素の熱分解反応により生成するベンズアントラセン (benz[a]anthracene、 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$)、クリセン (chrysene、 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$)、およびベンズピレン (benz[a]pyrene、 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) のような大きな分子量をもつ PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多環芳香族炭化水素) の生成挙動を高精度で推算可能な、素反応から構成される詳細モデルを構築したことを既に報告している^{5, 7)}。しかし一方で、これらの詳細モデルをベンゼンやトルエンの熱分解に適用した事例は少なく、特に、反応モデルの妥当性を多岐にわたる個々の生成物について詳細に評価した例は今までない。

本研究では、上記の炭化水素熱分解の詳細化学反応モデルにクオターフェニル (quaterphenyl, $C_{24}H_{18}$) およびキンクフェニル (quinquephenyl, $C_{30}H_{22}$) の生成反応、およびコークの生成に関する総括反応を追加することにより、新たな詳細モデルを構築した。さらに、第 2 章に述べたベンゼンの熱分解により得た実験データとの比較を行うことで、上記詳細モデルの妥当性を評価した。さらに、原料ベンゼンの消費速度およびコーク生成速度のさらなる推算精度の向上を目的として、上記実験データを基にしたフィッティングにより決定した反応速度定数を用いた総括反応モデルを構築した。

3.2 詳細反応モデルの構築

既往の炭化水素熱分解の詳細化学反応モデルは 241 化学種および 902 個の素反応からなり、そのうち、798 個の素反応は可逆反応である⁷⁾。反応機構および全ての化学種の熱力学データは DETCHEM 社のウェブサイトで提供されている (www.detchem.com)。

DETCHEM プログラムパッケージ (DETCHEM^{BATCH}) の中にある BATCH コードにより記載した気相反応の反応機構⁸⁾を使用することで、バッチ反応器内での均一気相反応挙動をシミュレートすることが可能である。なお、第 2 章における実験系を再現するために、等温等圧条件下での数値計算を実施した。モデル中の連立微分方程式は、LIMEX と呼ばれる微分代数方程式 (Differential algebraic equation, DAE) ソルバーにて解いた。本数値シミュレーション中で用いた支配方程式については、DETCHEM 社のウェブサイトで閲覧可能である⁸⁾。 (<http://www.detchem.com>)

3.3 詳細反応モデルによる計算結果およびその考察

3.3.1 実験値と既往の詳細モデルによる推算値の比較

初めに、ベンゼンの熱分解反応について、則永らが作成した従来のモデル²⁾の推算精度を検討するために、原料であるベンゼンの転化率の反応温度および滞留時間依存性について実験値と推算値を比較した。なお、第2章で報告したベンゼンの熱分解により得た実験データにおいて、本条件のように滞留時間が比較的小さな条件下 ($t_R = 1 \sim 4$ s) では、初期熱分解反応における反応成績は反応器形状の影響をあまり大きく受けないことが知られていることから、本系で取得した実験データは反応管径依存性をもたないと判断した。また、則永らのモデルにおいては、ベンゼンオリゴマーとしてはビフェニル (biphenyl, $C_{12}H_{10}$) およびテルフェニル (terphenyl, $C_{18}H_{14}$) のみを考慮していた。Fig. 3.1 は、第2章で示した実験データ中のベンゼンの未反応率の挙動を菱形で、則永らのモデルによる数値シミュレーション結果を実線で示している。Fig. 3.1 より、原料ベンゼンの転化については、全体的に過小評価傾向となることがわかった。同様に、Fig. 3.2 は biphenyl、terphenyl、および H_2 の生成収率の反応温度および滞留時間依存性について、第2章で示した実験値と則永らのモデルによる数値シミュレーション結果の比較を示す。Fig. 3.2 より、biphenyl については、1123 K では概ね生成挙動を表現できるが、1173 および 1223 K では過大評価傾向となることがわかった。terphenyl については、全ての温度条件下において過小評価傾向であり、計算上はほとんど生成が見られないような結果となった。 H_2 についても同様に過小評価傾向となることがわかった。

従来の則永らのモデルで未反応ベンゼン量の挙動や生成物挙動、特にベンゼンオリゴマーおよび H_2 の生成挙動の推算精度が不十分である主な原因は2つ挙げられる。1つは、その反応機構において biphenyl および terphenyl までしかベンゼンオリゴマーを考慮していないことである。すなわち、さらに重質化した化合物である quaterphenyl や quinquephenyl などが生成する反応経路を考慮することで、それらの生成反応での biphenyl の消費やそれに応じた terphenyl の生成が表現できるようになり、

精度の改善が期待される。さらに、則永らのモデルで考慮している化合物のコーク (coke-1 および coke-2) への反応経路を新たに加味することで、 H_2 の過小予測傾向も改善されることが考えられる。上記の観点で現状の反応モデルを拡張する検討を行った結果を 3.3.2 に示す。

一方で、Fig. 3.2 の biphenyl および terphenyl の挙動を見ると、数値シミュレーション結果では biphenyl は実験値より多く生成し、かつ terphenyl は実験値より少なくなる挙動を示すことがわかった。すなわち、quaterphenyl や quinquephenyl を考慮していない系の方が、タール成分の軽質化が進むことが示唆される。このことから、ある大きさまで成長したタール成分を反応器内で除去し、それら除去したタール成分の成長反応を抑制することができれば、意図的にタール成分を軽質化することが期待できる。これはタールの有効利用を目的としたプロセスの構築にも繋がる可能性があることから、第 4 章において実験的に検証を行った。

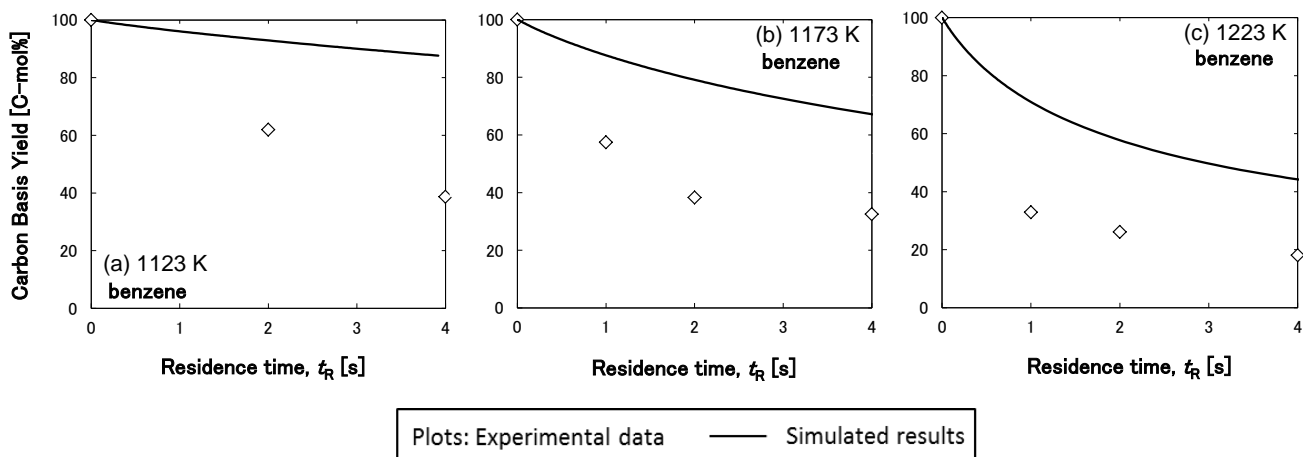


Figure 3.1 Effects of temperature and residence time on the yields on carbon basis of the unreacted fraction of benzene simulated by a model reported by Norinaga *et al.*²⁾, compared with experimental data.

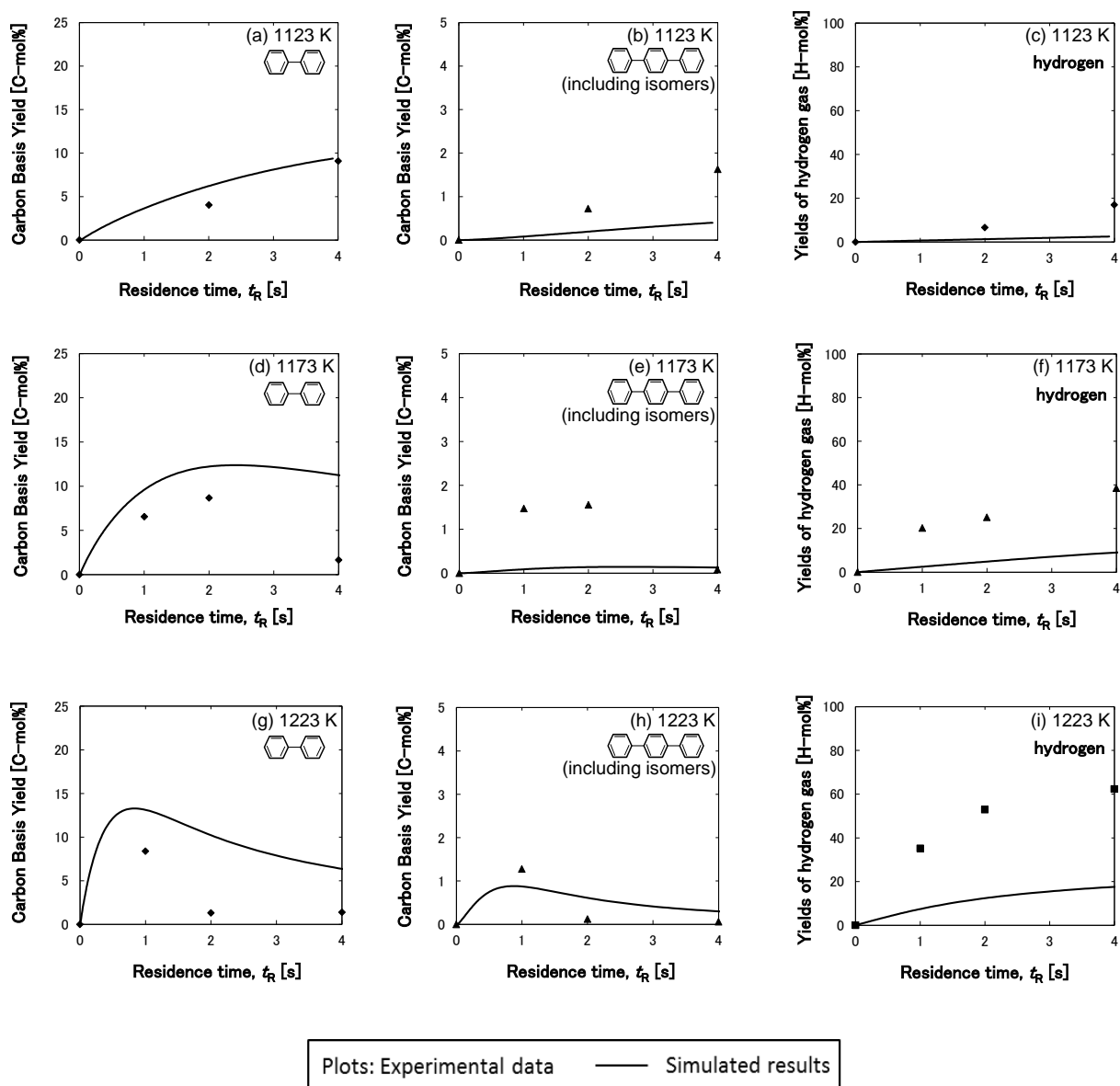


Figure 3.2 Effects of temperature and residence time on the yields on carbon basis of biphenyl (P2) and terphenyl isomers (P3), and the hydrogen yield on hydrogen basis simulated by a model reported by Norinaga *et al.* ²⁾, compared with experimental data.

3.3.2 反応モデルの拡張

3.3.2.1 オリゴマーの熱力学物性値の推算およびモデルへの組み込み

既往の詳細モデル中で使用してきた熱力学物性値のデータベース所載の terphenyl (以下、P3 と略記する)、P3- (P3 から H ラジカルが引き抜かれた化合物) の熱力学物性値と Green らによって開発されたソフトウェア (the Reaction Mechanism Generator, RMG) を用いて Benson の原子団寄与法⁹⁾により推算した熱力学物性値を比較した結果を Table 3.1 に示す。Table 3.1 より、P3 および P3- の熱力学物性値について、則永らの詳細モデル中で使用してきた熱力学データと、RMG により推算した熱力学データにはほぼ差異が見られないことがわかった。このことより、RMG による推算値は妥当と考えられる。

妥当性を確認できた RMG による熱力学物性値の推算方法により、P4、P4-、P5、および P5- の熱力学物性値を推算し、則永らの詳細モデルに新たに組み込んだ。

Table 3.1 Thermodynamic physical properties of terphenyl ($C_{18}H_{14}$) (hereafter abbreviated to P3 in the Table) and the compounds, from which hydrogen radical is abstracted (P3-). 1 is written as a subscript to the right of thermodynamic physical properties based on the database used in the previous model reported by Norinaga *et al.*²⁾. 2 is written as a subscript to the right of thermodynamic physical properties based on Benson's method for estimating molecular thermochemistry using quantum chemistry.

Species	T (K)	Cp1 (cal/mol/K)	Cp2 (cal/mol/K)	H1 (kcal/mol)	H2 (kcal/mol)	S1 (cal/mol/K)	S2 (cal/mol/K)
P3	300	57.67	56.17	66.73	66.14	111.6	121.7
P3	1000	134.3	142.1	139.8	143.2	228	243.4
P3	2000	160.8	170.1	290.4	301.5	331.3	352
P3-	300	56.85	55.73	126.8	127	112.7	124.6
P3-	1000	130.4	137.7	197.9	202.1	226.2	243.4
P3-	2000	155.9	164.6	344	355.4	326.4	348.5

3.3.2.2 オリゴマー生成反応の追加

既往の詳細モデル中にあるフェニル (phenyl) ラジカル (C_6H_5) ~P3 の反応から推算しうる P4、P4-、P5、および P5-に関連する素反応を新たに追加した。これらの反応は、全 19 個であり、いずれの反応も可逆反応である (Table 3.2)。追加した反応速度パラメーターは、既往の詳細モデル中で考慮している類似反応に基づいて決定した。前項で記した通り、Benson の原子団寄与法により、反応に関与する化合物の熱力学データを推算可能となったことより、平衡定数が推算でき、追加した生成反応の逆反応を考慮可能となった。

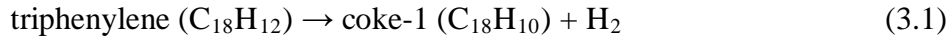
Table 3.2 Additions and modifications to the reaction mechanism reported by Norinaga and Deutschmann²⁾. $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$.

No.	Reaction					A (s^{-1} or $m^3mol^{-1}s^{-1}$)	n	E _a (kJ/mol)
1	P3-	+	C6H5	=	P4	5.94E+42	-8.83	57.9
2	P3-	+	C6H5	=	P4-	8.60E+13	0.5	145.7
3	P3	+	C6H5	=	P4	1.00E+77	-18.9	165.2
4	P3-	+	C6H6	=	P4	1.00E+77	-18.9	165.2
5	P2	+	P2-	=	P4	1.80E+77	-18.9	165.2
6	P4-	+	C6H5	=	P5	5.94E+42	-8.83	57.9
7	P4-	+	C6H5	=	P5-	8.60E+13	0.5	145.7
8	P4	+	C6H5	=	P5	1.00E+77	-18.9	165.2
9	P4-	+	C6H6	=	P5	1.00E+77	-18.9	165.2
10	P4	+	H	=	P4-	3.23E+07	2.095	66.3
11	P4-	+	H	=	P4	1.17E+33	-5.57	36.7
12	P3-	+	P2-	=	P5	1.78E+43	-8.83	57.9
13	P3-	+	P2-	=	P5-	2.58E+13	0.5	145.7
14	P3	+	P2-	=	P5	3.00E+77	-18.9	165.2
15	P3-	+	P2	=	P5	1.00E+77	-18.9	165.2
16	P5	+	H	=	P5-	6.46E+07	2.095	66.3
17	P5-	+	H	=	P5	2.34E+33	-5.57	36.7
18	P2-	+	P2-	=	P4	3.56E+43	-8.83	57.9
19	P2-	+	P2-	=	P4-	5.16E+14	0.5	145.7

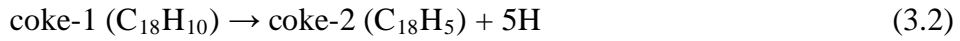
3.3.2.3 コーク生成に関する総括反応の追加

Fig. 3.3 に、トリフェニレン (triphenylene、 $C_{18}H_{12}$) の生成収率の反応温度および滞留時間依存性について、第 2 章で示した実験値と則永らのモデルによる数値シミュレーション結果の比較を示す。

Fig. 3.3 より、既往の則永らのモデルでは、triphenylene の消費が過小評価されることがわかった。これは、triphenylene がより大きな PAH に成長する反応、すなわち coke の生成反応を表現することができていないからである。そこで本研究において、triphenylene から coke へと転換する反応(3.1)を総括的に考慮したモデルを構築すると同時に、coke がさらに水素ラジカルを放出しながら炭化し、さらに成長する反応(3.2)を新たに考慮したモデルを構築した。なお、反応(1)および(2)にて考慮した coke-1 および coke-2 は、第 2 章の coke-1 および coke-2 に対応しており、同じく第 2 章中の H/C の実測値に基づいて coke-1 および coke-2 の組成を決定した。



$$r_a = k_{a0} e^{-E_a / RT} C_{\text{triphenylene}}$$



$$r_b = k_{b0} e^{-E_b / RT} C_{\text{coke-1}}$$

上述の総括反応の速度パラメーターの決定に際して、triphenylene を tar の主成分の 1 つと仮定し、第 2 章 2.3.1 の式(2.2)中の tar が coke-1 および coke-2 へと成長する反応の活性化エネルギーである $E = 105 \text{ kJ mol}^{-1}$ を総括反応(3.1)および(3.2)の活性化エネルギーとして採用した。これら 2 つの反応の頻度因子については、反応温度 1173 K における実測値から求めた。その結果、 $k_{a0} = 2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{b0} = 5.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ において、最も実測値と一致した。

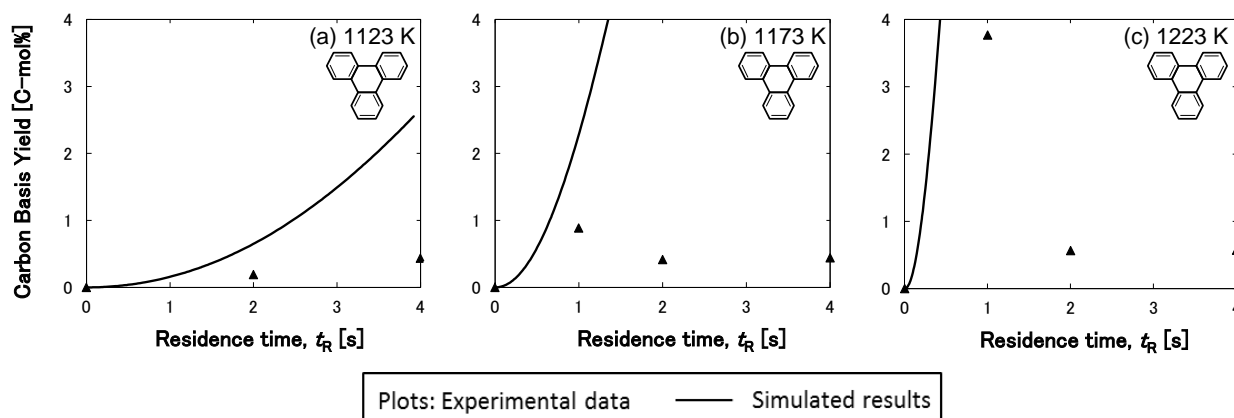


Figure 3.3 Effects of temperature and residence time on the yields on carbon basis of triphenylene simulated by a model reported by Norinaga *et al.*²⁾, compared with experimental data.

3.4 数値シミュレーション値と実測値の比較

3.4.1 反応温度 1173 K における実測値との比較

本研究では、3.3.2.3 にて言及した通り、追加した coke 生成に関する総括反応の頻度因子について、反応温度 $T = 1173$ K における実験データを再現するようにフィッティングを実施した。Fig. 3.4 に未反応ベンゼンの組成、タール、coke-1、および coke-2 の収率について、実験データを点で、本章で新たに構築した反応モデルにより数値シミュレーションした結果を実線で示す。同様に、分解ガス成分である水素、メタン、およびアセチレンの収率を Fig. 3.5 に、P2、P3、P4、および triphenylene の収率を Fig. 3.6 に示す。

ベンゼンの未反応率について、詳細モデルによる推算挙動は実験データを良く表現できることがわかった。タールについては、最大値に到達した後、滞留時間の増加に伴って徐々に減少する挙動を数値シミュレーションによる計算値により表現できるこ

とがわかった。coke-1 および coke-2 については、誘導期をもち、ある程度時間が経てば増加するという特異的な挙動を計算結果は表現しており、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ における実験データをタールおよびコーク共に概ね推算できることがわかった。タールの構成成分である P2 および P3 については、最大値をもつ挙動を表現することができただけでなく、収率についても概ね推算可能であることがわかった。P4 についてはやや過小評価気味であるが、絶対値のオーダーについては概ね推算可能であることがわかった。triphenylene についても P2 同様、概ね推算可能であることがわかった。

分解ガスの構成成分である水素の収率については過大評価しているものの、滞留時間の増加に伴って収率が増加する傾向は表現できることがわかった。メタンについては、滞留時間の増加に伴って増加する傾向は再現できるが、過小評価することがわかった。アセチレンについては、収率のオーダーは概ね推算可能であるが、最大値をもつ挙動は本詳細モデルでは表現できていないことがわかった。これは、本モデルにおいて、HACA 機構によるアセチレンの消費について、コロネン(coronene、 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$)を形成する反応までは考慮できているが、それ以上の大きな PAH の形成に伴うアセチレンの HACA 機構による消費は考慮していないことが 1 つの原因であると考えられる。また、煤やコーク表面での析出(反応器壁への析出)や反応器壁への析出におけるアセチレンの消費については考慮していないことも上記の計算挙動の原因の 1 つであると考えられる。

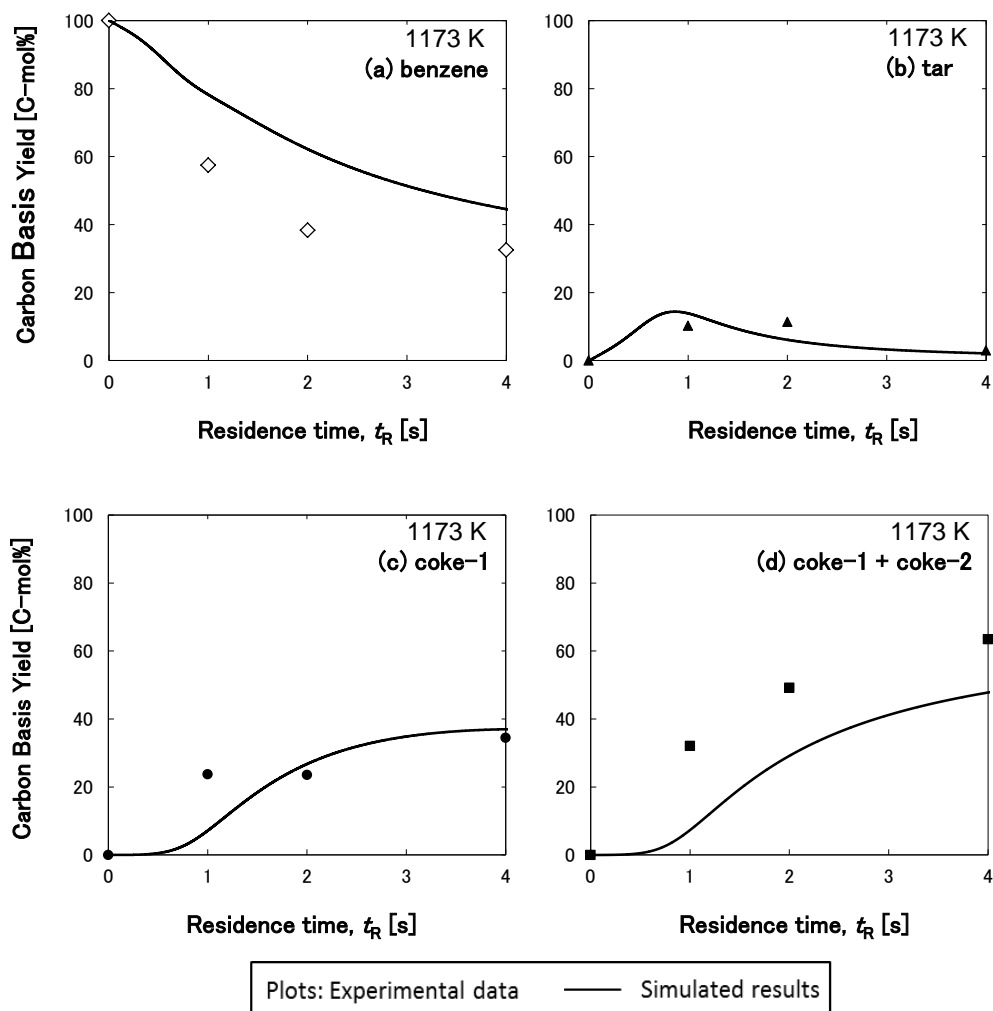


Figure 3.4 Effects of residence time on carbon basis yields of the unreacted fraction of benzene, tar, coke-1, and coke-1 + coke-2 at 1173 K of reaction temperature as simulated with developed model and their comparison with experimental data.

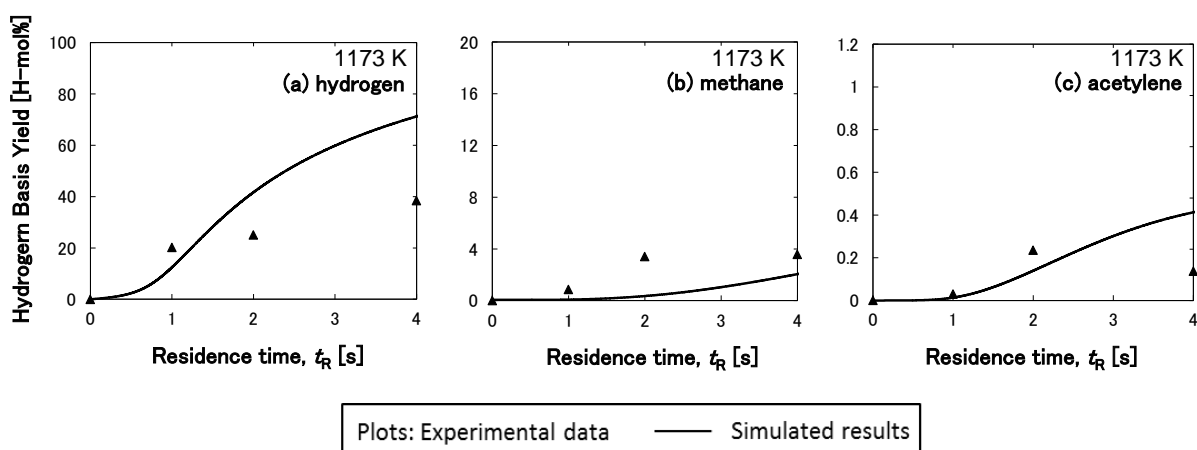


Figure 3.5 Effects of residence time on the yields on hydrogen basis of the unreacted fraction of benzene, tar, coke-1, and coke-2 at 1173 K of reaction temperature simulated by the newly constructed model in this study, compared with experimental data.

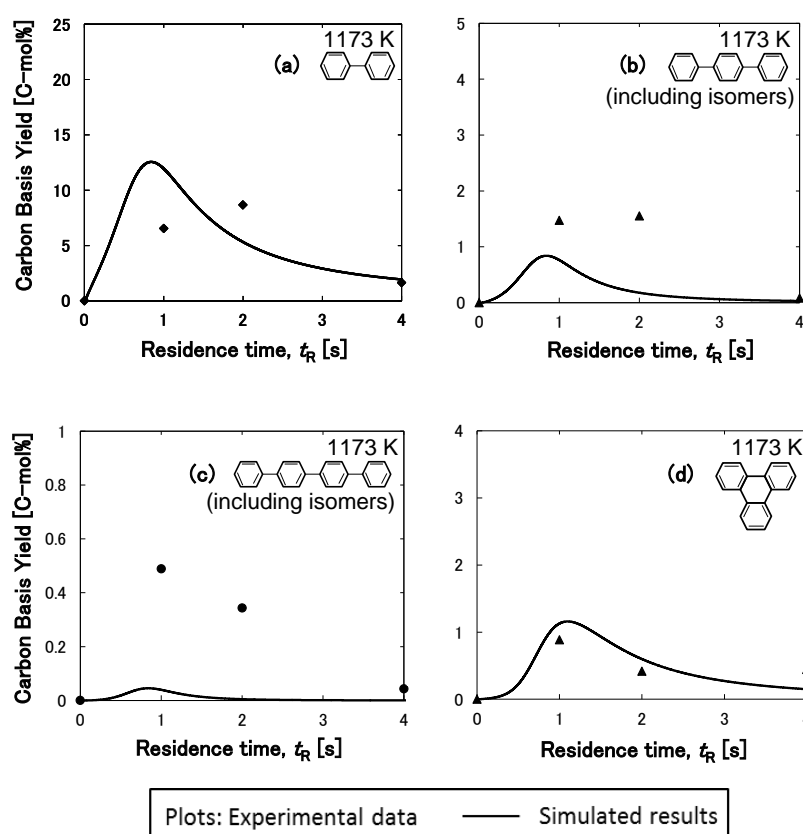


Figure 3.6 Effects of residence time on the yields on carbon basis of biphenyl ($C_{12}H_{10}$, P2), terphenyl isomers ($C_{18}H_{14}$, P3), quaterphenyl ($C_{24}H_{18}$, P4), and triphenylene at 1173 K of reaction temperature simulated by the newly constructed model in this study, compared with experimental data.

3.4.2 種々の反応温度での実測値との比較

反応温度 $T = 1123$ および 1223 K における実験データ、および数値シミュレーションを実施した結果の比較を Fig. 3.7、3.8、および 3.9 に示す。なお、3.4.1 同様、実験データをプロットで、本章で新たに構築した反応モデルにより数値シミュレーションした結果を実線で示す。

Fig. 3.7 より、反応温度 $T = 1123$ K において、実測値では滞留時間の増加に伴ってタールの収率は増加する傾向が見られる一方で、計算値では滞留時間 $t_R = 2$ s 付近で最大値を示し、その後減少する傾向が見られた。一方で、coke-1 および coke-2 の合計収率は計算値では過小評価することがわかった。すなわち、タールの消費速度は実測値より過大評価気味であるのに対して、coke-1 および coke-2 の合計収率が過小評価傾向になるが、その主な理由は、ベンゼンの消費速度が実測値に比べて過小評価されているからであると考えられる。一方で、反応温度 $T = 1223$ K においても coke-1 および coke-2 の合計収率がやや過小評価傾向であるが、これもベンゼンの消費速度が実測値に比べて過小評価されていることが主な原因であると推察される。

Fig. 3.8 より、水素、メタン、およびアセチレンの収率は、概ね推算可能であることが示唆された。一方で、反応温度 $T = 1223$ K におけるアセチレンの消費を推算することは、反応温度 $T = 1173$ K 条件のとき同様、困難であることがわかった。

Fig. 3.9 より、タールの構成成分である P2、P3、P4、および triphenylene について、反応温度 $T = 1123$ K の様な低温条件下では、数値シミュレーションによる計算値は、それらの化合物の生成による増加および消費による減少傾向が見られたが、実測値では単調増加傾向を示している。これは、合わせ込みの過程で水素ラジカルが多環芳香族化合物および熱分解炭素の生成を阻害する傾向を示すことがわかっていることから、水素ラジカルの生成が過大に評価されていることが主な原因であると考えられる。一方、反応温度 $T = 1223$ K の様な高温条件下では P2、P3、および P4 については概ね良好に推算できるが、triphenylene の生成については過少評価されることがわかった。これは triphenylene から coke へと転換する総括反応(3.1)の反応速度が過大に評価されているためであると考えられる。

以上の結果より、改善策の1つ目として、水素ラジカルの生成速度の見直しを行うことが重要であると考えられる。総括反応(3.2)は、1 mol の coke-1 から 1 mol の coke-2 が生成する際に、5 mol の水素ラジカルが飛び出す反応を意味しているが、分子の状態ではなくラジカルの状態で 5 mol の水素ラジカルが実際に生成する現象が起これば考えにくい。このことから、水素分子が生成する反応として総括反応(3.2)を修正する必要があると考えられる。また、本研究で構築したモデルにおいて同一と仮定しているコークの組成を、各温度毎に最適化することで、例えば低温度条件下において coke-1 から coke-2 へと転換する総括反応(3.2)で放出される水素ラジカルの量が減少し、コークの H/C 値が低温度条件下である程大きくなる傾向を表現でき、さらには水素ラジカルの生成量が減少することによって、P2、P3、P4、もしくは triphenylene などの多環芳香族化合物の減少傾向も抑制されることが考えられる。2つ目に、triphenylene からコークへと転換する総括反応(3.1)の活性化エネルギーの見直しを行うことも重要であると考えられる。triphenylene の生成について、前述の通り、現状のモデルでは温度依存性、特に高温条件下での生成量が過小評価傾向であり、あまり精度良く表現できていないことから、triphenylene の消費を抑えるべく、triphenylene からコークへと転換する総括反応(3.1)の活性化エネルギーの最適化を行うことが望ましいと考えられる。3つ目に、総括反応(3.2)における反応速度式の次数の見直しを行うことも重要である。本来、coke-1 から coke-2 へと転換する反応は、coke-1 とその他の分解ガス成分やタール成分、もしくは coke-1 同士が衝突することで起こる反応であると考えられることから、総括反応(3.2)における反応速度式の次数は、1次より大きい可能性が高い。すなわち、反応次数のフィッティングまで含めた反応モデル構築が今後必要になると考えられる。

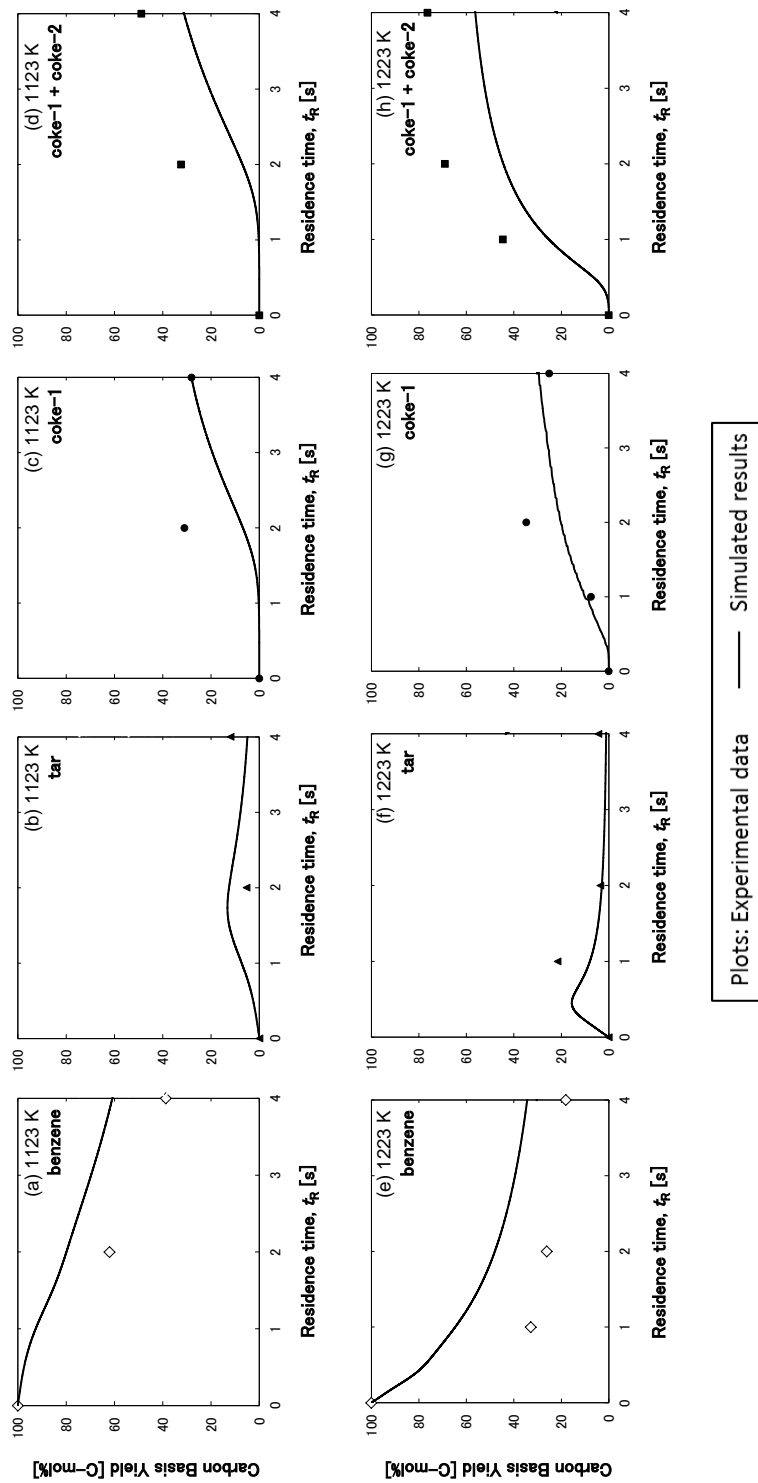


Figure 3.7 Effects of residence time on the yields on carbon basis of the unreacted fraction of benzene, tar, coke-1, and coke-2 at 1123 and 1223 K of reaction temperature simulated by the newly constructed model in this study, compared with experimental data.

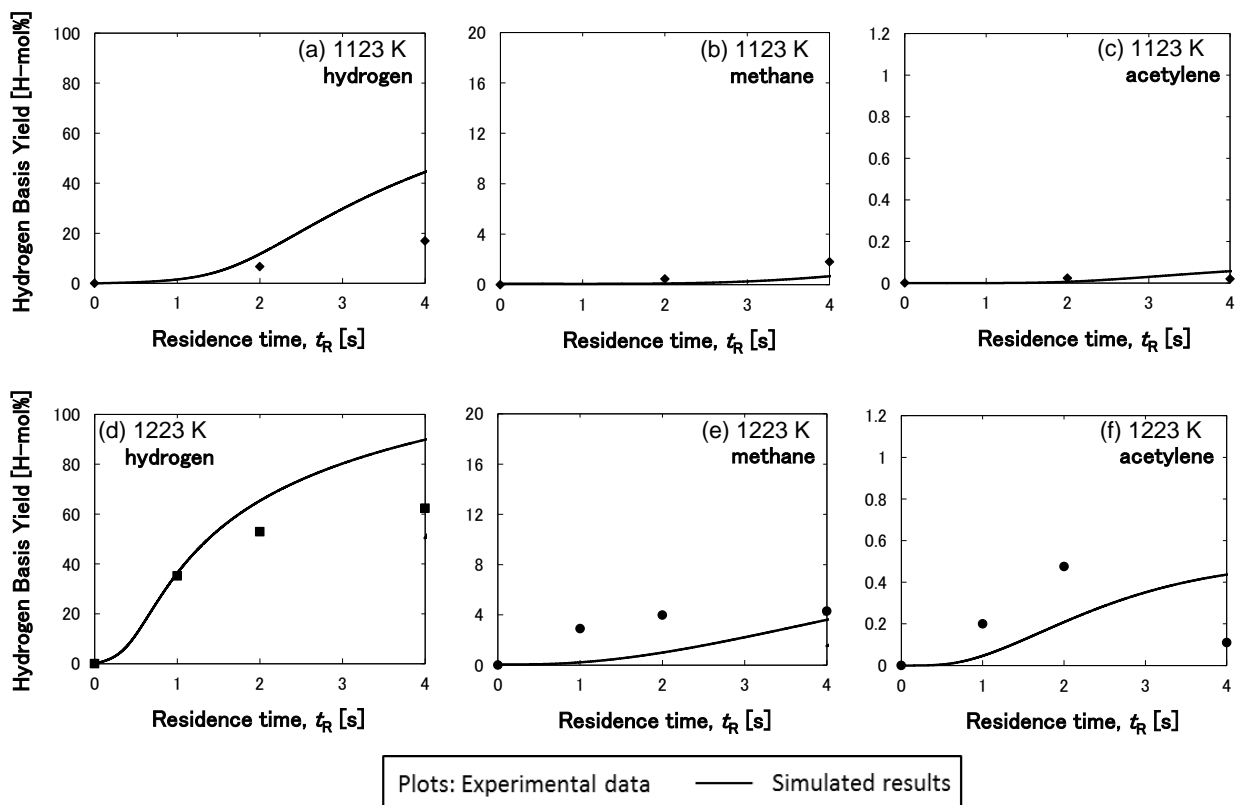


Figure 3.8 Effects of residence time on the yields on hydrogen basis of hydrogen, methane, and acetylene at 1123 and 1223 K of reaction temperature simulated by the newly constructed model in this study, compared with experimental data.

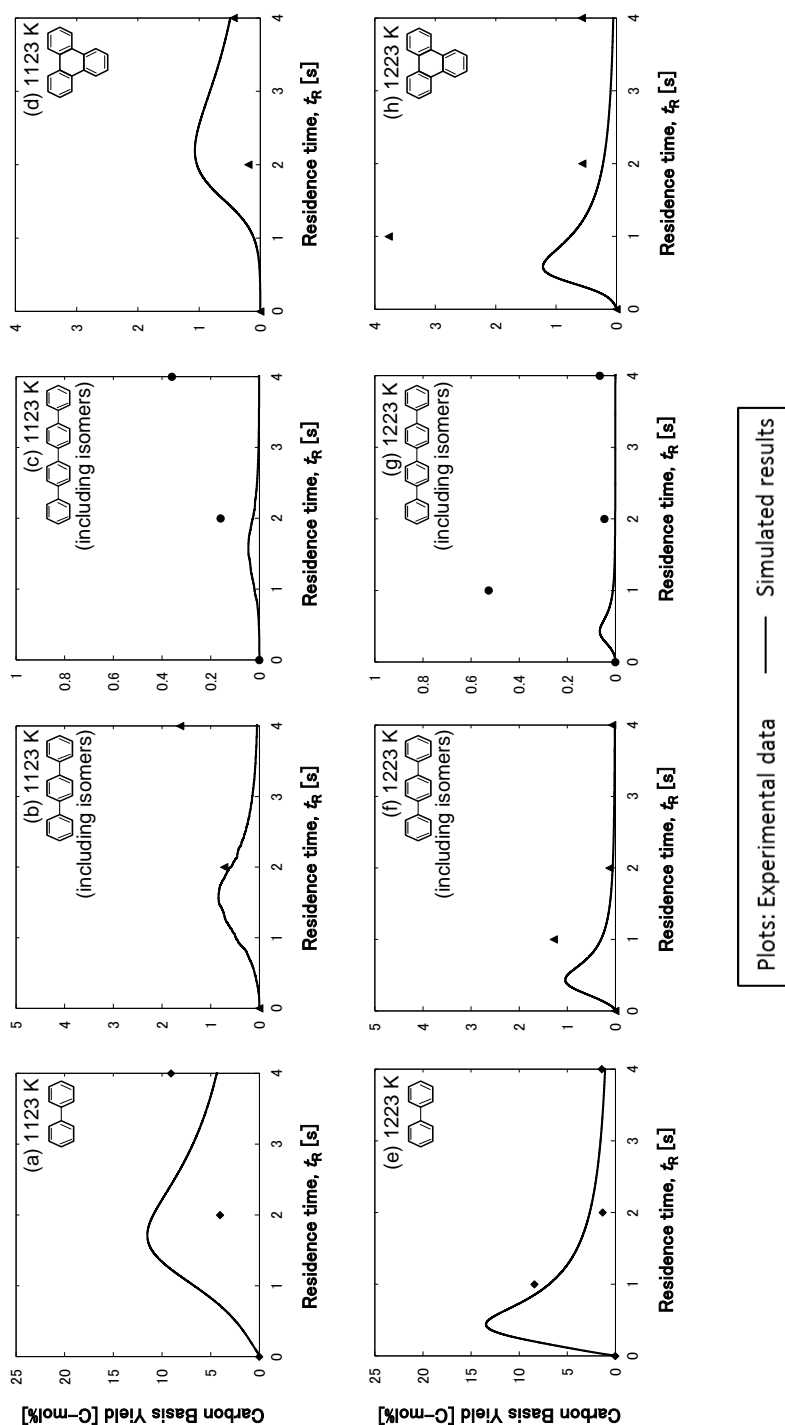


Figure 3.9 Effects of residence time on the yields on carbon basis of biphenyl ($C_{12}H_{10}$, P2), terphenyl isomers ($C_{18}H_{14}$, P3), quaterphenyl ($C_{24}H_{18}$, P4), and triphenylene at 1123 and 1223 K of reaction temperature simulated by the newly constructed model in this study, compared with experimental data.

3.5 結言

本章では、芳香族化合物の成長反応まで加味した既報の素反応モデル(ベンゼンオリゴマーとして biphenyl および terphenyl のみを考慮しているモデル)に、さらに成長したベンゼンオリゴマーである quaterphenyl ($C_{24}H_{18}$)や quinquephenyl ($C_{30}H_{22}$)を追加することによって、ベンゼンの熱分解における気相反応特性を概ね表現することができた。一方で、コークの組成は温度依存性をもつことから、同一の反応速度パラメータを用いた異なる温度条件下での数値シミュレーションにおいて、一部の結果で実測値と計算値に相違が生じ、高精度での推算が困難であった。

今後の課題として、素反応モデルについては、コークの生成に関する総括反応の活性化エネルギーの見直しや、現状同一と仮定しているコークの組成の各温度毎での最適化、さらには前述の総括反応の妥当性を明らかにした上での反応速度の次数最適化などが考えられ、未だ改善の余地があることを示唆している。

一方、本章の素反応モデルによる検討結果より、ある大きさまで成長したタール成分を反応器内で除去し、それらの除去したタール成分のさらなる成長反応をもし抑制することができれば、タール成分の軽質化を意図的に起こすことができ、タールの有効利用を目的としたプロセスの構築にも繋がる可能性が示唆された。そこで第5章では、上記仮説の検証を実験的に試みた。

【参考文献】

- 1) Dean, A.M.; “Detailed Kinetic Modeling of Autocatalysis in Methane Pyrolysis,” *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 1432-1439 (1990).
- 2) Dagaut, P., Cathonnet, M., and Boettner, J.C.; “Kinetic Modeling of Propane Oxidation and Pyrolysis,” *International Journal of Chemical Kinetics*, **24**, 813-837 (1992).
- 3) Mallinson, R. G., Braun, R. L., Westbrook, C. K., and Burnham, A. K.; “Detailed Chemical Kinetics Study of the Role of Pressure in Butane Pyrolysis,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 37-45 (1992).
- 4) Ziegler, I., Fournet, R., and Marquaire, P.M.; “Pyrolysis of Propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and Modeling Study of the Formation of Toluene and Aliphatic Species,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**, 212-230 (2005).
- 5) Norinaga, K. and Deutschmann, O.; “Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3547-3557 (2007).
- 6) Norinaga, K., Janardhanan, V. M., and Deutschmann, O.; “Detailed Chemical Kinetic Modeling of Pyrolysis of Ethylene, Acetylene, and Propylene at 1073-1373 K with a Plug-flow Reactor Model,” *International Journal of Chemical Kinetics*, **40**, 199-208 (2008).
- 7) Norinaga, K., Deutschmann, O., Saegusa, N., and Hayashi, J.; “Analysis of Pyrolysis Products from Light Hydrocarbons and Kinetic Modeling for Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Detailed Chemistry,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **86**, 148-160 (2009).
- 8) Deutschmann, O., Tischer, S., Kleditzsch, S., Janardhanan, V. M., Correa, C., Chatterjee, D., Mladenov, N., and Minh, H. D.; DETCHEM software package, Version 2.2 (2008).

- 9) Benson, S.W.; "Thermochemical Kinetics: "Method for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1973).

第 4 章 熱分解の総括反応モデル

4.1 緒言

第 2 章では、ベンゼンの熱分解における気相反応特性について、気流層型反応器を用いた連続熱分解実験による検討を行った結果、反応温度 $T = 1123 \sim 1223$ K 以上、ガス滞留時間 $t_R = 1 \sim 4$ s の条件下で、分解ガス、タール、コーク前駆体、および反応管壁面上に付着する膜状のコークが生成することが明らかになった。これらの生成物の反応特性について、高精度かつ定量的に推算するための熱分解反応モデルを構築することは、煤やコークの成長を制御しつつタールの有効利用をするためのプロセスやその運転条件を構築する際には極めて重要であると言える。

既往の研究では、軽質炭化水素を原料とした、素反応から構成される熱分解反応モデルに関する事例は幾つかある¹⁻⁶⁾。しかしながら、芳香族化合物の成長反応まで加味した気相反応の素反応モデルを構築することは非常に困難である。さらに、仮に高精度で推算可能な気相反応の素反応モデルを構築できた場合、適用範囲が比較的広く汎用性はあるものの、その反応式の膨大さゆえ、計算負荷が高くなり過ぎて、装置シミュレーションや装置設計の最適化検討には適さない。そこで、より高精度で反応特性を推算するという観点で、総括反応モデルの構築に関する研究がこれまで数多くなされてきた。たとえば、減圧残油などの流動接触分解では、原料である重質油を沸点範囲によって仮想成分に分割し、それらの成分濃度を用いて反応速度を定義する総括反応モデルが採用されている^{7, 8)}。また、既往の総括反応モデルに関する研究では、アサバスカビチューメンの水素化分解⁹⁾、オイルシェールの熱分解¹⁰⁾、さらにはコールタールと石油系残油の熱分解¹¹⁾などが研究対象となっている例もある。しかしこ

これらの簡便な総括反応モデルでは、芳香族化合物の反応挙動の予測や生成物の H/C 値の予測という点ではいずれも不十分であり、推算精度という観点からも改善すべき点は多々見受けられる。

本章では、第 3 章に述べた素反応モデルでの数値シミュレーションにおいて、原料ベンゼンの消費速度およびコーク生成速度を高精度で推算することが困難であったことから、さらなる推算精度の向上を目的として、第 2 章で得た実験データを基にしたフィッティングにより決定した反応速度定数を用いた総括反応モデルを構築した。さらに、第 2 章に述べたベンゼンの熱分解により得た実験データとの比較を行うことで、上記総括反応モデルの妥当性を評価した。

4.2 総括反応モデルの構築

4.2.1 考慮した化学種および反応経路

原料ベンゼンの消費速度およびコーク生成速度の更なる推算精度の向上を目的として、ベンゼンの連続熱分解実験より推定された反応メカニズム (Fig. 2.14 および 2.15) を基に、総括反応モデルの構築を試みた。本モデルは、55 化学種および 54 個の総括反応からなり、全て不可逆反応である。また、原料はベンゼン 1 種を考慮した。熱分解反応を経て得られる生成物としては、前章の熱分解実験結果に基づき、biphenyl, terphenyl, quaterphenyl, phenanthrene、および triphenylene を始め、そこから逐次的に反応が進む際に生成すると考えられる炭化水素を、タール成分、coke-1、および coke-2 として分類した。coke-1 および coke-2 の分類方法としては、coke-1 および coke-2 の水素／炭素原子比 H/C に着目し、前章の実験結果 (Fig. 2.11) に基づいて、H/C 値が 0.30 以上 0.50 以下の炭化水素を coke-1、H/C 値が 0.30 以下の炭化水素を coke-2 と仮定した。また、反応速度式中に含まれる各化合物の分圧を計算する際には、coke-2、すなわち反応管壁面上に付着するコークは考慮しないものとした。また、原料であるベンゼンが直接、反応管壁面上の coke-2 に取り込まれる反応も考慮した (R52)。

なお、coke-1 および coke-2 は、第 2 章と同様に定義する。また、分解ガス種としては、実験結果に基づき、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、および水素(H_2)の 3 種と、さらに、量論関係上生成する可能性の高いブタジエン(C_4H_6)を考慮した。

本モデルで考慮した化学種および反応量論式を Table 4.1 に示す。Table 4.1 に示すように、タール成分がベンゼンの付加反応により coke-1 になる反応、および coke-1 がベンゼンの付加反応により coke-2 になる反応は、前章にて提案した反応メカニズム (Fig. 2.13) より、脱水素反応を伴って水素分子が 2 mol 抜ける反応を考慮した (Table 4.1 中の R8~R16、R20~R28、R31、R33~R39、R41~R47、R50、および R52 参照)。さらに、PAH 構造の代表的なサイトの 1 つである Bay site¹²⁾をもつ化合物は、自己分子内で脱水素反応が起こると仮定した (Table 3.3 中の R17~R19、R29~R30、R32、R40、R48~R49、および R51 参照)。

反応速度パラメーターの実験データに対するフィッティングにおいて、収束安定性を考慮して、初めに以下のような制約条件を設けた上で、徐々に制約条件を解除し全体最適化を行う方法を取った。1 mol の脱水素を伴うフェニル付加反応という観点から、同じ性質をもつ反応である R1、R2、および R7 の頻度因子および活性化エネルギーの値は同値とした。一方で、タール成分が 2 mol の脱水素を伴うベンゼン付加反応によって coke-1 に到達する反応 R8、R9、R10、R33 および R34 の頻度因子および活性化エネルギーの値も同値とした。さらに、coke-1 が上記同様の、2 mol の脱水素を伴うベンゼン付加反応によって coke-2 に到達する反応 R11~R16、R20~R28、R35~R39、R41~R47、および R50 の頻度因子および活性化エネルギーの値も同値とした。自己分子内での脱水素反応である R17~19、R29~30、R40、R48~49、および R51 の頻度因子および活性化エネルギーの値も同値とした。

なお、上記フィッティングにおいて、143 点の実測値に対して 108 個のパラメーター算出を試みた。

4.2.2 反応速度式

反応 R1～R52 の反応速度式を Table 4.2 に示す。全ての反応を不可逆反応と仮定した。また、反応速度は、各反応成分について 1 次と仮定した。ただし、R6 についてはベンゼンについて 1 次、水素分子について 1 次、すなわち 2 次反応と仮定した。R54 については、ベンゼンについて 1 次、quaterphenyl について 1 次、すなわち 2 次反応と仮定した。ここで、 r_i ($i=1\sim 52$) は各反応の反応速度、 p_j (j は化学種) は各化学種の分圧、 k_i ($i=1\sim 52$) は各反応の反応速度定数を表す。また、反応速度 r_i の速度定数は、以下の式(4.1)に示す Arrhenius 式で表現できるものとした。ここで、 k_{0i} は頻度因子、 E_i は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT) \quad (i = 1\sim 54) \quad (4.1)$$

4.2.3 設計方程式

設計方程式を立てるに当たり、用いた仮定を以下に示す。

- ・ 反応管径方向および軸方向において、熱および物質の拡散はなく、かつ等温で反応が進行するものとする。
- ・ 反応管内のガスは押し出し流れとする。
- ・ 一部、反応管壁面上での coke-2 の生成反応は非定常状態下での反応であるが、モデル前提を平易にするため、全体を通して定常状態に達しているものとする。
- ・ キャリアガス流量に比べて、各化学種の体積および各反応に伴う体積変化は十分小さく、定容系として扱うことができるものとする。

以上の仮定を基にして立てた管型反応器の設計方程式を以下に示す。

$$\frac{dC_{\text{benzene}}}{d\tau} = -2r_1 - r_2 - r_3 - \sum_{i=5}^{16} r_i - \sum_{i=20}^{28} r_i - r_{31} - \sum_{i=33}^{39} r_i - \sum_{i=41}^{47} r_i - r_{50} - r_{52} - 8r_{54}$$

$$\frac{dC_{\text{biphenyl}}}{d\tau} = r_1 - r_2 - r_3 - r_4$$

$$\frac{dC_{\text{terphenyl}}}{d\tau} = r_2 - r_7$$

$$\frac{dC_{\text{triphenylene}}}{d\tau} = r_3 - r_8$$

$$\frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_2}}{d\tau} = -r_4 + r_5 + 2r_{53}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_4\text{H}_6}}{d\tau} = r_5 - r_{53}$$

$$\frac{dC_{\text{phenanthrene}}}{d\tau} = r_4 - r_{33}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = & r_1 + r_2 + 2r_3 + r_4 - r_5 - 9r_6 + r_7 + \sum_{i=8}^6 2r_i + r_{17} + r_{18} + r_{19} + \sum_{i=20}^8 2r_i \\ & + r_{30} + 2r_{31} + r_{32} + \sum_{i=33}^9 2r_i + r_{40} + \sum_{i=41}^7 2r_i + r_{48} + r_{49} + 2r_{50} + r_{51} + 2r_{52} - r_{53} - 2r_{54} \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{d\tau} = 6r_6$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{90}\text{H}_{30}}}{d\tau} = r_{22} - r_{23}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{50}\text{H}_{22}}}{d\tau} = r_{38} - r_{39}$$

$$\frac{dC_{\text{quaterphenyl}}}{d\tau} = r_7 - r_{54}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{96}\text{H}_{32}}}{d\tau} = r_{23} - r_{24}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{56}\text{H}_{24}}}{d\tau} = r_{39} - r_{40}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{24}\text{H}_{14}}}{d\tau} = r_8 - r_9$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{102}\text{H}_{34}}}{d\tau} = r_{24} - r_{25}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{56}\text{H}_{22}}}{d\tau} = r_{40} - r_{41}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{30}\text{H}_{16}}}{d\tau} = r_9 - r_{10}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{108}\text{H}_{36}}}{d\tau} = r_{25} - r_{26}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{62}\text{H}_{24}}}{d\tau} = r_{41} - r_{42}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{36}\text{H}_{18}}}{d\tau} = r_{10} - r_{11}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{114}\text{H}_{38}}}{d\tau} = r_{26} - r_{27}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{68}\text{H}_{26}}}{d\tau} = r_{42} - r_{43}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{42}\text{H}_{20}}}{d\tau} = r_{11} - r_{12}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{120}\text{H}_{40}}}{d\tau} = r_{27} - r_{28}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{74}\text{H}_{28}}}{d\tau} = r_{43} - r_{44}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{48}\text{H}_{22}}}{d\tau} = r_{12} - r_{13}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{126}\text{H}_{42}}}{d\tau} = r_{28} - r_{29}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{80}\text{H}_{30}}}{d\tau} = r_{44} - r_{45}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{54}\text{H}_{24}}}{d\tau} = r_{13} - r_{14}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{126}\text{H}_{40}}}{d\tau} = r_{29} - r_{30}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{86}\text{H}_{32}}}{d\tau} = r_{45} - r_{46}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{60}\text{H}_{26}}}{d\tau} = r_{14} - r_{15}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{126}\text{H}_{38}}}{d\tau} = r_{30} - r_{31} - r_{32}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{92}\text{H}_{34}}}{d\tau} = r_{46} - r_{47}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{66}\text{H}_{28}}}{d\tau} = r_{15} - r_{16}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{132}\text{H}_{40}}}{d\tau} = r_{31} - r_{32}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{98}\text{H}_{36}}}{d\tau} = r_{47} - r_{48}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{72}\text{H}_{30}}}{d\tau} = r_{16} - r_{17}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{126}\text{H}_{36}}}{d\tau} = r_{32}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{98}\text{H}_{34}}}{d\tau} = r_{48} - r_{49}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{72}\text{H}_{28}}}{d\tau} = r_{17} - r_{18}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{20}\text{H}_{12}}}{d\tau} = r_{33} - r_{34}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{98}\text{H}_{32}}}{d\tau} = r_{49} - r_{50} - r_{51}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{72}\text{H}_{26}}}{d\tau} = r_{18} - r_{19}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{26}\text{H}_{14}}}{d\tau} = r_{34} - r_{35}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{104}\text{H}_{34}}}{d\tau} = r_{50}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{72}\text{H}_{24}}}{d\tau} = r_{19} - r_{20} + r_{54}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{32}\text{H}_{16}}}{d\tau} = r_{35} - r_{36}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{98}\text{H}_{30}}}{d\tau} = r_{51}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{78}\text{H}_{26}}}{d\tau} = r_{20} - r_{21}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{38}\text{H}_{18}}}{d\tau} = r_{36} - r_{37}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{6}\text{H}_2}}{d\tau} = r_{52}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{84}\text{H}_{28}}}{d\tau} = r_{21} - r_{22}$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{44}\text{H}_{20}}}{d\tau} = r_{37} - r_{38}$$

Table 4.1 Considered species and reactions

R1 :	benzene	+	benzene	→	biphenyl	+	H ₂
R2 :	benzene	+	biphenyl	→	terphenyl	+	H ₂
R3 :	benzene	+	biphenyl	→	triphenylene	+	2 H ₂
R4 :	biphenyl	+	C ₂ H ₂	→	phenanthrene	+	H ₂
R5 :	benzene	+	H ₂	→	C ₂ H ₂	+	C ₄ H ₆
R6 :	benzene	+	9 H ₂	→	6 CH ₄		
R7 :	benzene	+	terphenyl	→	quaterphenyl	+	H ₂
R8 :	benzene	+	triphenylene	→	C ₂₄ H ₁₄	+	2 H ₂
R9 :	benzene	+	C ₂₄ H ₁₄	→	C ₃₀ H ₁₆	+	2 H ₂
R10 :	benzene	+	C ₃₀ H ₁₆	→	C ₃₆ H ₁₈	+	2 H ₂
R11 :	benzene	+	C ₃₆ H ₁₈	→	C ₄₂ H ₂₀	+	2 H ₂
R12 :	benzene	+	C ₄₂ H ₂₀	→	C ₄₈ H ₂₂	+	2 H ₂
R13 :	benzene	+	C ₄₈ H ₂₂	→	C ₅₄ H ₂₄	+	2 H ₂
R14 :	benzene	+	C ₅₄ H ₂₄	→	C ₆₀ H ₂₆	+	2 H ₂
R15 :	benzene	+	C ₆₀ H ₂₆	→	C ₆₆ H ₂₈	+	2 H ₂
R16 :	benzene	+	C ₆₆ H ₂₈	→	C ₇₂ H ₃₀	+	2 H ₂
R17 :			C ₇₂ H ₃₀	→	C ₇₂ H ₂₈	+	H ₂
R18 :			C ₇₂ H ₂₈	→	C ₇₂ H ₂₆	+	H ₂
R19 :			C ₇₂ H ₂₆	→	C ₇₂ H ₂₄	+	H ₂
R20 :	benzene	+	C ₇₂ H ₂₄	→	C ₇₈ H ₂₆	+	2 H ₂
R21 :	benzene	+	C ₇₈ H ₂₆	→	C ₈₄ H ₂₈	+	2 H ₂
R22 :	benzene	+	C ₈₄ H ₂₈	→	C ₉₀ H ₃₀	+	2 H ₂
R23 :	benzene	+	C ₉₀ H ₃₀	→	C ₉₆ H ₃₂	+	2 H ₂
R24 :	benzene	+	C ₉₆ H ₃₂	→	C ₁₀₂ H ₃₄	+	2 H ₂
R25 :	benzene	+	C ₁₀₂ H ₃₄	→	C ₁₀₈ H ₃₆	+	2 H ₂
R26 :	benzene	+	C ₁₀₈ H ₃₆	→	C ₁₁₄ H ₃₈	+	2 H ₂
R27 :	benzene	+	C ₁₁₄ H ₃₈	→	C ₁₂₀ H ₄₀	+	2 H ₂
R28 :	benzene	+	C ₁₂₀ H ₄₀	→	C ₁₂₆ H ₄₂	+	2 H ₂
R29 :			C ₁₂₆ H ₄₂	→	C ₁₂₆ H ₄₀	+	H ₂
R30 :			C ₁₂₆ H ₄₀	→	C ₁₂₆ H ₃₈	+	H ₂
R31 :	benzene	+	C ₁₂₆ H ₃₈	→	C ₁₃₂ H ₄₀	+	2 H ₂
R32 :			C ₁₂₆ H ₃₈	→	C ₁₂₆ H ₃₆	+	H ₂
R33 :	benzene	+	phenanthrene	→	C ₂₀ H ₁₂	+	2 H ₂
R34 :	benzene	+	C ₂₀ H ₁₂	→	C ₂₆ H ₁₄	+	2 H ₂
R35 :	benzene	+	C ₂₆ H ₁₄	→	C ₃₂ H ₁₆	+	2 H ₂
R36 :	benzene	+	C ₃₂ H ₁₆	→	C ₃₈ H ₁₈	+	2 H ₂
R37 :	benzene	+	C ₃₈ H ₁₈	→	C ₄₄ H ₂₀	+	2 H ₂
R38 :	benzene	+	C ₄₄ H ₂₀	→	C ₅₀ H ₂₂	+	2 H ₂
R39 :	benzene	+	C ₅₀ H ₂₂	→	C ₅₆ H ₂₄	+	2 H ₂
R40 :			C ₅₆ H ₂₄	→	C ₅₆ H ₂₂	+	H ₂
R41 :	benzene	+	C ₅₆ H ₂₂	→	C ₆₂ H ₂₄	+	2 H ₂
R42 :	benzene	+	C ₆₂ H ₂₄	→	C ₆₈ H ₂₆	+	2 H ₂
R43 :	benzene	+	C ₆₈ H ₂₆	→	C ₇₄ H ₂₈	+	2 H ₂
R44 :	benzene	+	C ₇₄ H ₂₈	→	C ₈₀ H ₃₀	+	2 H ₂
R45 :	benzene	+	C ₈₀ H ₃₀	→	C ₈₆ H ₃₂	+	2 H ₂
R46 :	benzene	+	C ₈₆ H ₃₂	→	C ₉₂ H ₃₄	+	2 H ₂
R47 :	benzene	+	C ₉₂ H ₃₄	→	C ₉₈ H ₃₆	+	2 H ₂
R48 :			C ₉₈ H ₃₆	→	C ₉₈ H ₃₄	+	H ₂
R49 :			C ₉₈ H ₃₄	→	C ₉₈ H ₃₂	+	H ₂
R50 :	benzene	+	C ₉₈ H ₃₂	→	C ₁₀₄ H ₃₄	+	2 H ₂
R51 :			C ₉₈ H ₃₂	→	C ₉₈ H ₃₀	+	H ₂
R52 :	benzene			→	C ₆ H ₂	+	2 H ₂
R53 :	C ₄ H ₆			→	2 C ₂ H ₂		H ₂
R54 :	8 benzene	+	quaterphenyl	→	C ₇₂ H ₂₄	+	21 H ₂

Table 4.2 Considered reaction rates

R1 : $r_1 = k_1 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{benzene}}$	R28 : $r_{28} = k_{28} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C120H40}}$
R2 : $r_2 = k_2 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{biphenyl}}$	R29 : $r_{29} = k_{29} \rho_{\text{C126H42}}$
R3 : $r_3 = k_3 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{biphenyl}}$	R30 : $r_{30} = k_{30} \rho_{\text{C126H40}}$
R4 : $r_4 = k_4 \rho_{\text{biphenyl}} \rho_{\text{C2H2}}$	R31 : $r_{31} = k_{31} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C126H38}}$
R5 : $r_5 = k_5 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{H2}}$	R32 : $r_{32} = k_{32} \rho_{\text{C126H38}}$
R6 : $r_6 = k_6 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{H2}}$	R33 : $r_{33} = k_{33} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{phenanthrene}}$
R7 : $r_7 = k_7 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{terphenyl}}$	R34 : $r_{34} = k_{34} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C20H12}}$
R8 : $r_8 = k_8 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{triphenylene}}$	R35 : $r_{35} = k_{35} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C26H14}}$
R9 : $r_9 = k_9 \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C24H14}}$	R36 : $r_{36} = k_{36} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C32H16}}$
R10 : $r_{10} = k_{10} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C30H16}}$	R37 : $r_{37} = k_{37} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C38H18}}$
R11 : $r_{11} = k_{11} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C36H18}}$	R38 : $r_{38} = k_{38} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C44H20}}$
R12 : $r_{12} = k_{12} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C42H20}}$	R39 : $r_{39} = k_{39} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C50H22}}$
R13 : $r_{13} = k_{13} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C48H22}}$	R40 : $r_{40} = k_{40} \rho_{\text{C56H24}}$
R14 : $r_{14} = k_{14} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C54H24}}$	R41 : $r_{41} = k_{41} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C56H22}}$
R15 : $r_{15} = k_{15} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C60H26}}$	R42 : $r_{42} = k_{42} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C62H24}}$
R16 : $r_{16} = k_{16} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C66H28}}$	R43 : $r_{43} = k_{43} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C68H26}}$
R17 : $r_{17} = k_{17} \rho_{\text{C72H30}}$	R44 : $r_{44} = k_{44} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C74H28}}$
R18 : $r_{18} = k_{18} \rho_{\text{C72H28}}$	R45 : $r_{45} = k_{45} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C80H30}}$
R19 : $r_{19} = k_{19} \rho_{\text{C72H26}}$	R46 : $r_{46} = k_{46} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C86H32}}$
R20 : $r_{20} = k_{20} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C72H24}}$	R47 : $r_{47} = k_{47} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C92H34}}$
R21 : $r_{21} = k_{21} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C78H26}}$	R48 : $r_{48} = k_{48} \rho_{\text{C98H36}}$
R22 : $r_{22} = k_{22} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C84H28}}$	R49 : $r_{49} = k_{49} \rho_{\text{C98H34}}$
R23 : $r_{23} = k_{23} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C90H30}}$	R50 : $r_{50} = k_{50} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C98H32}}$
R24 : $r_{24} = k_{24} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C96H32}}$	R51 : $r_{51} = k_{51} \rho_{\text{C98H32}}$
R25 : $r_{25} = k_{25} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C102H34}}$	R52 : $r_{52} = k_{52} \rho_{\text{benzene}}$
R26 : $r_{26} = k_{26} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C108H36}}$	R53 : $r_{53} = k_{53} \rho_{\text{C4H6}}$
R27 : $r_{27} = k_{27} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{C114H38}}$	R54 : $r_{54} = k_{54} \rho_{\text{benzene}} \rho_{\text{quaterphenyl}}$

4.2.4 反応速度パラメーターの決定

速度パラメーター(頻度因子、活性化エネルギー)を、上記の設計方程式を用いた計算結果と実験結果の誤差が最小になるように、OPTIENCE 社の開発した計算ソフトウェア REX SuiteTM 2.7 を用いて決定した。パラメーターフィッティングにより決定した各反応速度パラメーターを Table 4.3 に示す。

k_1 、 k_2 、および k_7 は、1 mol の脱水素を伴うフェニル付加反応の速度定数であり、活性化エネルギー $E = 90 \sim 127$ kJ/mol と大きな差はないことがわかった。また、 k_2 の活性化エネルギー E_2 および k_3 の活性化エネルギー E_3 を比較すると、 $E_2 < E_3$ となることがわかった。 k_2 および k_3 は、それぞれベンゼンおよび biphenyl からの terphenyl (異性体含む) および triphenylene の生成反応であり、活性化エネルギーの大きさの関係は、それぞれの化合物の熱的安定性の順序¹³⁾と一致している。 k_4 は HACA メカニズム¹⁴⁻¹⁷⁾に基づき、アセチレン付加によって biphenyl が重質化する反応の速度定数であり、 $E_4 = 110$ kJ/mol と比較的小さな値をとることがわかった。これは前章 2.3.5 において、実験データを基に量論関係から反応解析をした結果、HACA メカニズムに基づく反応は、たとえ C_2H_2 が低濃度の環境下においても、ガス滞留時間が短い、もしくは反応温度が低い条件下で優先的に進むという結論と矛盾の無い結果になったことを意味している。また、Senosiain らが報告した結果 ($E = 111$ kJ/mol) とほぼ一致している¹⁸⁾。 k_5 および k_6 は、ベンゼンから分解ガスが生成する反応速度定数であり、 CH_4 、 C_2H_2 、および C_4H_6 が生成する反応の速度定数はほぼ同じ値となることが示唆される。 k_8 、 k_9 、 k_{10} 、 k_{33} 、および k_{34} は、タール成分が重質化して最終的に coke-1 に成長する反応の速度定数であり、 $E_8 \sim E_{10}$ はいずれも $80 \sim 140$ kJ/mol 程度となることがわかった。これは、前章 2.3.1 (Fig. 2.5) での考察と矛盾の無い結果になったことを意味している。 $k_{11} \sim k_{29}$ および $k_{35} \sim k_{50}$ は coke-1 を形成する化合物が coke-1 のカテゴリーの中で重質化して成長する反応の速度定数であり、 $E_{11} \sim E_{29}$ および $E_{35} \sim E_{50}$ は $5 \sim 15$ kJ/mol と非常に小さな値をとることがわかった。また、coke-1 を形成する化合物が coke-1 のカテゴリーの中で重質化して成長する反応の速度定数である k_{31} および k_{32} の活性化エネルギー E_{31} および E_{32} は $3 \sim 11$ kJ/mol とさらに小さな値をとることもわかった。このように活性化エネル

Table 4.3 Kinetic parameters

	Frequency factor k_0	Activation energy E
	[mmol/(ml·min·atm)], [mmol/(ml·min·atm ²)]	[kJ/mol]
k_1	1.90×10^5	127
k_2	1.00×10^5	102
k_3	9.86×10^3	300
k_4	1.00×10^8	110
k_5	2.00×10^3	100
k_6	1.00×10^3	100
k_7	1.90×10^5	90
k_8	8.52×10^6	120
k_9	1.01×10^{15}	100
k_{10}	3.81×10^{13}	80
k_{11}	6.37×10^{12}	15
k_{12}	4.62×10^{19}	15
k_{13}	1.00×10^{20}	15
k_{14}	1.00×10^{20}	15
k_{15}	4.05×10^{15}	15
k_{16}	1.00×10^{20}	15
k_{17}	1.00×10^8	5
k_{18}	1.00×10^8	5
k_{19}	1.00×10^8	5
k_{20}	3.21×10^{11}	15
k_{21}	2.46×10^{11}	15
k_{22}	2.76×10^{13}	15
k_{23}	1.74×10^{14}	15
k_{24}	4.61×10^{14}	15
k_{25}	1.24×10^{15}	15
k_{26}	2.78×10^{15}	15
k_{27}	3.61×10^{15}	15
k_{28}	1.68×10^{15}	15
k_{29}	1.00×10^8	5
k_{30}	2.00×10^7	179
k_{31}	1.00×10^3	11
k_{32}	1.09×10^{10}	3
k_{33}	1.00×10^5	140
k_{34}	1.00×10^5	80
k_{35}	1.00×10^4	15
k_{36}	1.00×10^4	15
k_{37}	1.00×10^4	15
k_{38}	1.00×10^4	15
k_{39}	1.00×10^4	15
k_{40}	1.00×10^8	5
k_{41}	1.00×10^4	15
k_{42}	1.00×10^4	15
k_{43}	1.00×10^4	15
k_{44}	1.00×10^4	15
k_{45}	1.00×10^4	15
k_{46}	1.00×10^4	15
k_{47}	1.00×10^4	15
k_{48}	1.00×10^8	5
k_{49}	1.00×10^8	5
k_{50}	2.56×10^{19}	15
k_{51}	1.00×10^8	170
k_{52}	1.00×10^{-3}	100
k_{53}	6.82×10^3	100
k_{54}	1.00×10^{10}	15

ギーが過度に低くなる原因は、これらの反応がいずれも律速段階直後の反応であり、かつ中間活性体が係る反応パスであることから、フィッティングに寄与していない可能性が示唆される。一方で、coke-1 が重質化して coke-2 へと成長する反応の速度定数である k_{30} および k_{51} の活性化エネルギー E_{30} および E_{51} は 170～179 kJ/mol と比較的大きな値をとることがわかった。詳細は第 5 章で論じるが、反応場における反応管壁面の影響が無視できない場合、coke-1 が重質化により反応管壁面上に膜状に付着する coke-2 へと成長する反応は coke-1 が coke-1 のカテゴリーの中で重質化して成長する反応よりも起こりにくくなることを示唆している。また、ベンゼンが coke-2 に取り込まれる反応速度定数 k_{52} の活性化エネルギーも比較的大きな値をとることがわかった ($E_{52} = 100$ kJ/mol)。この考察の詳細についても第 5 章で論じるが、上記の結果は、ベンゼンが coke-2 に取り込まれて、その後 coke-2 へと重質化して成長する反応は比較的起こりにくいことを意味している。

4.2.5 数値シミュレーションによる熱分解反応モデルの検証

Fig. 4.1 および Fig. 4.2 に、提案した熱分解反応モデルを用いて数値シミュレーションした各生成物、すなわち分解ガス、タール成分、coke-1、および coke-2 の炭素原子基準の収率およびベンゼンの未反応率と、第 2 章で連続熱分解実験から得られた実験値との比較結果を示す。各プロットが実験値を、各実線がモデルにより数値シミュレーションした計算値を示す。Fig. 4.1 および Fig. 4.2 は、反応温度 $T = 1123$ 、 1173 、および 1223 K におけるガス滞留時間の生成物収率への影響を示している。ベンゼンの未反応率については、計算線は概ね実験値を推算できていることがわかった。分解ガス収率についても、計算線は概ね実験値を推算できていることがわかった。一方で、タール成分収率については、反応温度 $T = 1123$ K および 1173 K の実験値は概ね推算できるが、 $T = 1223$ K については、最大値に達した後減少する傾向は表現できるものの、ガス滞留時間 $t_R = 1$ s の条件下における収率は推算精度がやや良くないことがわかつ

た。coke-1 および coke-2 については、反応温度に対する収率の傾向は概ね表現できることがわかった。また、coke-1 と coke-2 の合計収率については、計算線は概ね実験値を推算できることがわかった。

Fig. 4.3 に、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ におけるベンゼン濃度の生成物収率への影響を示す。また、同グラフ中に、提案した熱分解反応モデルにより数値シミュレーションした各生成物の推算値も実線として示す。ベンゼンの未反応率、分解ガス収率、および coke-1 と coke-2 の合計収率については、計算値は概ね精度良く実験値を推算できることがわかった。一方で、タール成分収率については、収率の絶対値の推算値は大きくはずれていないものの、ベンゼン濃度に対して逆の傾向を示すことがわかった。

以上の結果より、本章で提案した熱分解反応パスおよびそれに基づく熱分解反応モデルによって、分解ガス、タール成分、coke-1、および coke-2 の挙動について、概ね推算できることから、定性的な傾向に関する議論には耐えうるモデルであることはわかったが、定量性という観点からは、タール成分の収率の推算精度の向上という点で未だ改善の余地が見受けられた。改善案としては、反応管壁面上での反応を今回提案した簡単な形の反応モデルではなく、吸着や脱着の挙動まで考慮した反応モデルに修正することや、タール成分同士の反応、コーク同士の反応、さらにはタール成分とコークの反応なども考慮し拡張することなどが挙げられる。

本モデルの精度を検証するために、各成分について実験値と数値シミュレーションによる計算値の Parity plot を Fig. 4.4 に示す。未反応のベンゼンの反応挙動のみならず、分解ガス、タール成分、coke-1、および coke-2 の反応挙動についても概ね推算可能であると考えられるが、一方で、原料であるベンゼンが低濃度条件 ($< 10 \text{ vol-\%}$) である程、実験値と計算値の誤差が大きくなる傾向が見られた。

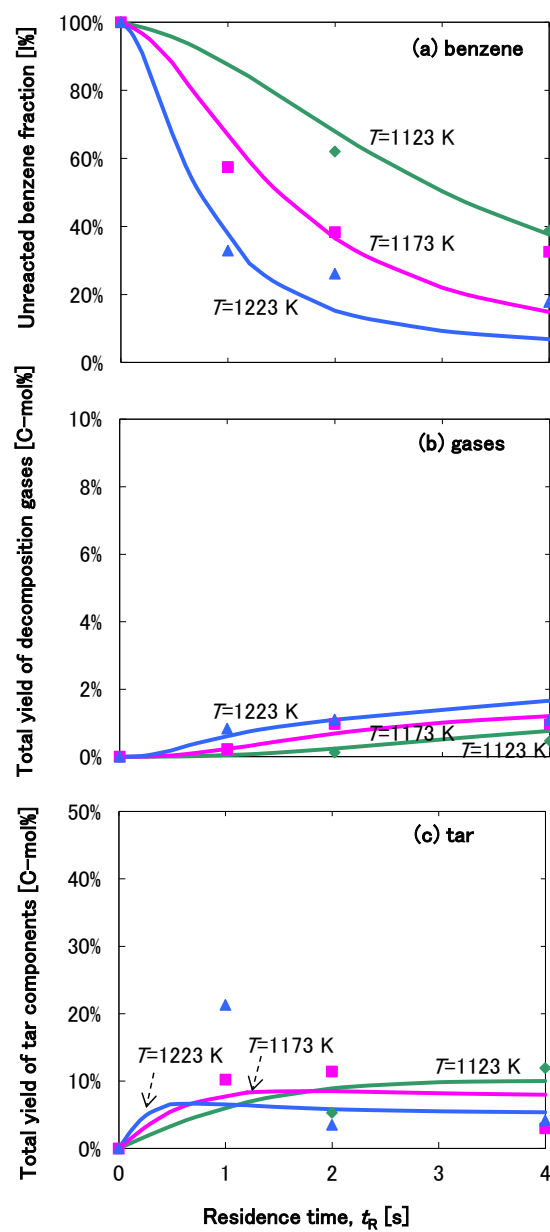


Figure 4.1 Effects of residence time on unreacted benzene fraction and the products of gas and tar. Lines represent calculated results and symbols represent experimental results.

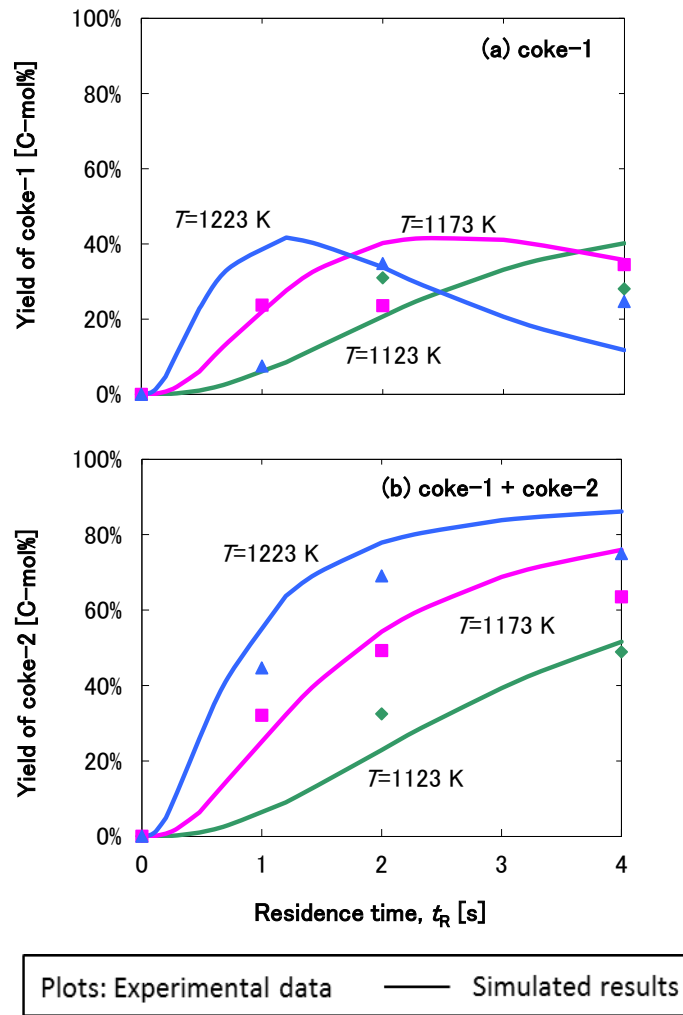


Figure 4.2 Effects of residence time on the products of coke-1 and coke (coke-1 + coke-2). Comparison between calculated and experimental results.

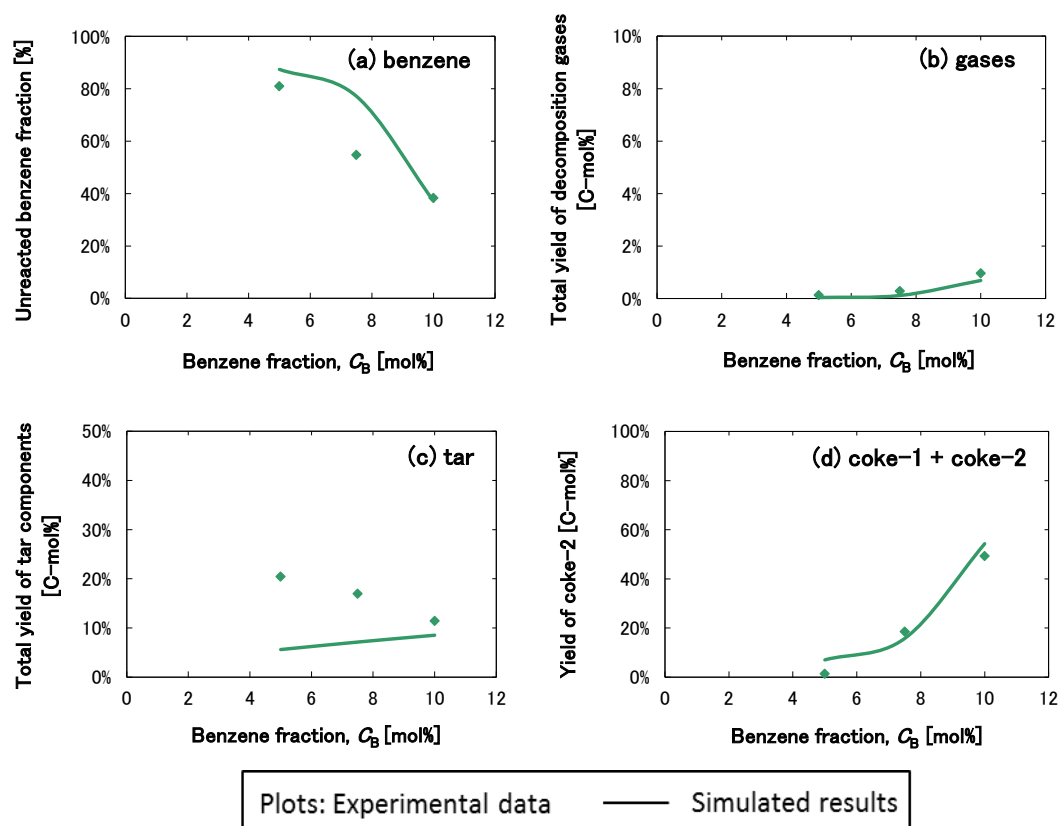


Figure 4.3 Effects of benzene concentration on unreacted benzene fraction and the products of gas, tar, and coke (coke-1 + coke-2). Comparison between calculated and experimental results.

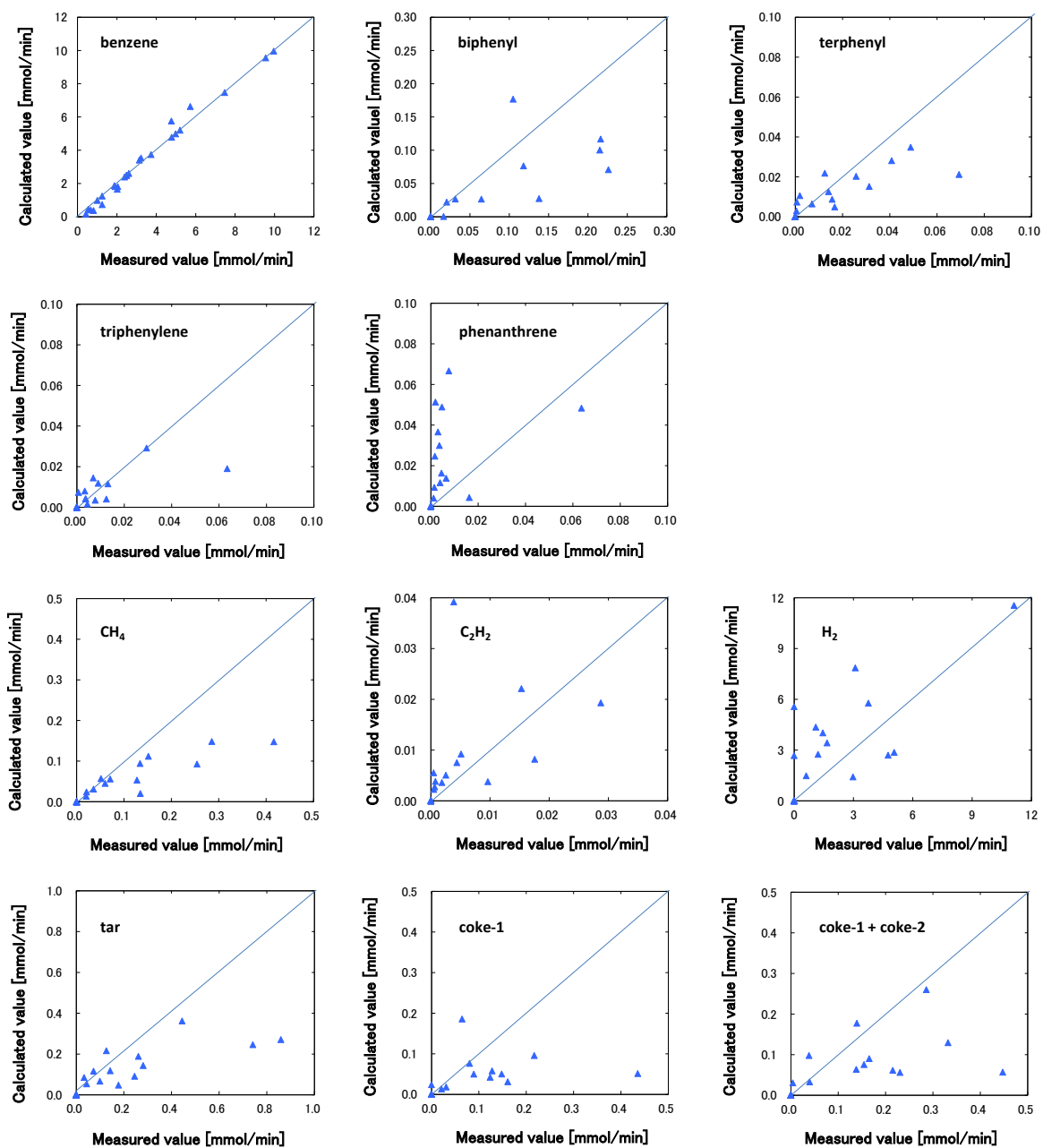


Figure 4.4 Parity plots of each components considered in the pyrolysis model.

4.3 結言

第 3 章に述べた素反応モデルでの数値シミュレーションにおいて、原料ベンゼンの消費速度およびコーク生成速度を高精度で推算することが困難であったことから、これらのさらなる推算精度の向上を目的として、本章では、第 2 章に述べた実験データを基にしたフィッティングにより決定した速度定数を用いた総括反応モデルを構築した。本総括反応モデルによって、分解ガス、タール成分、coke-1、および coke-2 の生成挙動について概ね推算できた。一方で、タール成分の収率の推算精度の向上という点で未だ改善の余地が見受けられた。

今後の課題として、反応管壁面上での反応を今回提案した簡単な形の反応モデルではなく、吸着や脱着の挙動まで考慮した反応モデルに修正することや、タール成分同士の反応、コーク同士の反応、さらにはタール成分とコークの反応なども考慮し拡張することなどが挙げられる。また、律速段階直後の反応で、かつ中間活性体が係る反応の活性化エネルギーについて妥当な値をさらに精査することが重要であると考えられる。

【参考文献】

- 1) Dean, A.M.; “Detailed Kinetic Modeling of Autocatalysis in Methane Pyrolysis,” *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 1432-1439 (1990).
- 2) Dagaut, P., Cathonnet, M., and Boettner, J.C.; “Kinetic Modeling of Propane Oxidation and Pyrolysis,” *International Journal of Chemical Kinetics*, **24**, 813-837 (1992).
- 3) Mallinson, R. G., Braun, R. L., Westbrook, C. K., and Burnham, A. K.; “Detailed Chemical Kinetics Study of the Role of Pressure in Butane Pyrolysis,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 37-45 (1992).
- 4) Ziegler, I., Fournet, R., and Marquaire, P.M.; “Pyrolysis of Propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and Modeling Study of the Formation of Toluene and Aliphatic Species,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**, 212-230 (2005).
- 5) Norinaga, K. and Deutschmann, O.; “Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3547-3557 (2007).
- 6) Norinaga, K., Janardhanan, V. M., and Deutschmann, O.; “Detailed Chemical Kinetic Modeling of Pyrolysis of Ethylene, Acetylene, and Propylene at 1073-1373 K with a Plug-flow Reactor Model,” *International Journal of Chemical Kinetics*, **40**, 199-208 (2008).
- 7) Weekman Jr., V.Q.; “A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving, and Fluid-bed Reactors,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **7**, 90-95 (1968).
- 8) Nace, D. M., Voltz, S. E., and Weekman Jr., V. W.; “Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 530–538 (1971).
- 9) Ayasse, A. R., Nagaishi, H., Chan, E. W., and Gray, M. R.; “Lumped Kinetics of Hydrocracking of Bitumen,” *Fuel*, **76**, 1025–1033 (1997).

- 10) Ballice, L., and Yüksel, M.; "A Kinetic Approach to the Temperature-Programmed Pyrolysis of Turkish Oil Shales in a Fixed Bed Reactor: Determination of Kinetic Parameters for *n*-Paraffins and 1-Olefins Evolution," *Energy & Fuels*, **16**, 96–101 (2002).
- 11) Faúndez, J. M., García, X. A., and Gordon, A. L.; "A Kinetic Approach to Catalytic Pyrolysis of Tars," *Fuel Process. Technol.*, **69**, 239–256 (2001).
- 12) Vlasov, P. A. and Warnatz, J.; "Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis behind Shock Waves," *Proceedings of the Combustion Institute*, **29**, 2335-2341 (2002).
- 13) Roux, M.V., Temprado, M., Chickos, J.S., and Nagano, Y.; "Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 4, 1855-1996 (2008).
- 14) Hou, K. C. and Palmer, H. B.; "The Kinetic of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System," *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 863-868 (1965).
- 15) Frenklach, M. and Wang, H.; "Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth," *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, 1559-1566 (1990).
- 16) Wang, D., Violi, A., Kim, D. H., and Mullholland, J.A.; "Formation of Naphthalene, Indene, and Benzene from Cyclopentadiene Pyrolysis: A DFT Study," *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4719-4725 (2006).
- 17) Shukla, B. and Koshi, M.; "Comparative Study on the Growth Mechanisms of PAH," *Combustion and Flame*, **158**, 369-375 (2011).
- 18) Senosiain, J.P. and Miller, J.A.; "The Reaction of *n*- and *i*-C₄H₅ Radicals with Acetylene," *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3740-3747 (2007).

第 5 章 固体表面が炭化水素の熱分解反応に与える影響に関する実験的検討

5.1 緒言

近年、炭素材料の新規開発や製造工程の効率化の観点から、ピッチなどの熱分解挙動を定量的に解明することは非常に重要である。なお、この分野では、気相での均一熱分解反応の挙動のみならず、固体表面上におけるコーク析出の機構を考慮した不均一熱分解反応の挙動を明らかにすることも求められている。

原料が気相で反応する、いわゆる均一の気相熱分解反応の場合には、PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多環芳香族炭化水素) や煤の生成および成長に関して、既往の研究でいくつかの反応機構が提案されている。

一方で、固体表面において不均一熱分解反応を行った場合のコーク析出の機構まで考慮し、定量化した研究例もいくつか報告されている。固体表面が熱分解反応に与える影響という観点では、気体から化学反応によって薄膜などの固体を積極的に析出させる化学的気相成長法 (chemical vapor deposition, CVD) に関する研究成果が多数報告されている。その中でも代表的な手法の 1 つである熱 CVD 反応において、熱分解炭素の生成機構は、均一気相反応のみならず、固体表面での不均一炭素析出反応も含んでいるため、非常に複雑であることが知られており、得られる熱分解炭素の構造や性状は、温度、滞留時間、圧力、反応器形状、さらには原料濃度に依存することがわかっている。既往の研究では、気相における PAH の生成および成長の機構、お

よび固体表面における炭素析出の機構について、いくつかの提案がなされている¹⁻¹⁵⁾。その研究の多くは、気相中で種々の炭化水素の熱分解反応を行い、そこで得た生成物の定量を試みている¹²⁻¹⁴⁾。Chen らは、メタンの気相における熱分解反応を行い、生成物に至る反応やその構造について調査しており、特に、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、そしてフルオランテンのような中間生成物の生成速度について特に定量的に検討している¹²⁾。Lucas らは、メタンの熱分解により熱分解炭素が析出する現象について、反応場の温度、流速、そして圧力への依存性を定量的に研究し、原料であるメタンとエチレンやアセチレン、ベンゼン、さらにはPAHとの反応性について検討している¹³⁾。固体表面上での炭素析出に関しても多くの研究がなされている。Hüttinger らは、気相反応と固体表面上での反応の関係に注目し、固体表面の表面積と反応器体積の比と析出コーク量との相関性についても詳細に研究している^{4, 5, 23-26)}。Hüttinger らはメタン、アセチレン、プロピレン、1,3-ブタジエン、ベンゼンなどを、ハニカム構造のコージェライトを挿入した反応管内で連続熱分解することで、反応器出口における分解ガス成分、PAH、カーボンの収率への滞留時間、圧力、温度の影響を定量的に明らかにしただけでなく、コージェライトの孔のサイズを変えて実験を行い、比表面積(固体表面積/反応部の体積(A_S/V_R)比=7.9~74 cm⁻¹)が反応器出口成分やコージェライトに付着するカーボン収量に与える影響について定量的に検討し、報告している²³⁻²⁶⁾。また、林らは、細孔表面に酸点をもった木炭を反応場に充填してタールの熱分解をすることで、木炭表面に意図的にコークを析出させてタールを改質することが可能であると報告している²⁷⁾。

本研究では、液体燃料油やピッチの前駆体として重要な成分の1つであるベンゼンを原料として用い、反応管内に石英ウールを充填して実験を行うことによって、その石英ウールが熱分解挙動に与える影響について検討を行った。気相におけるベンゼンの熱分解反応を、小スケールの気流層型反応装置を用いて、反応温度 $T = 1173$ K、ガス滞留時間 $t_R = 2 \sim 4$ s、原料ベンゼン分率 10 vol-%、反応部におけるウール充填量約 0~13 g の条件下(A_S/V_R 比=1.8~307 cm⁻¹)で行った。なお、生成物の定量的な解析をするために、種々分析技術を用いることによって、良好なカーボンバランス(98~105%)を保持する実験データを取得した。また、反応場に充填した石英ウールがコーク生成の初期段階における熱分解反応機構に及ぼす影響について定量的に

明らかにした。さらに、反応場に石英ウールを充填することで、繊維層フィルター効果が働き、石英ウールを充填しない場合と比べて、軽質かつ透明のタール成分がより多く生成するだけでなく、コークの生成量が抑制されることがわかった。

5.2 実験

本章において連続熱分解実験に用いた気流層型反応装置の概略を Fig. 5.1 に示す。Fig. 5.1(a)は気相熱分解実験に用いた装置であり、装置セットアップおよび実験手順の詳細は第 2 章と概ね同じである。Fig. 5.1(b)では、充填した石英ウールの位置が Fig. 5.1(a)と異なっている。石英ウール表面が熱分解反応に与える影響を見るために、反応管内に石英ウールを充填し、熱分解実験を行った。また、反応管の下流に接続した外径 3/4 inch の石英管内にも石英ウールを約 1.6 g 充填し、生成するタール成分を捕集した。なお、この石英管の外側には、シリコンチューブを管全体に巻き付け、シリコンチューブ内には冷却水(約 4 °C)を循環させた。なお、反応管内の温度制御位置は全実験について同じ条件で行った。また、第 2 章同様、熱電対の先端が、加熱部入口から 12.5~13 cm の位置にくるようにし、加熱炉内の輻射熱による軸方向の温度分布が最小となるように、反応壁面に接するようにして温度制御を行った。

熱分解温度 $T = 1173$ K、ガス滞留時間 $t_R = 1, 2, \text{および } 4$ s、原料であるベンゼン分率 10 vol-%、充填ウール量約 0.4 g、および 13 g で実験を行い、 T 、 t_R 、および反応管内に充填した石英ウールにより意図的に作られた固体表面が生成物収率に与える影響を検討した。また、全ての実験は、シリンジ内のベンゼンが全て供給された時点で終了とし、全ての実験において 15 分一定とした。

生成物の分析方法についても既往の研究と概ね同じ方法である。ただし、本実験系においては、既往の研究結果で記したようにコーク前駆体である浮遊コーク(coke-1)、反応管壁に膜状に付着した壁面コーク(coke-2)、および充填した石英ウールに付着したコークを分離してそれぞれのコークを定量的に分析することは非常に困難であることから、反応管内で析出したコークは分離することなく全量燃焼させた。そし

て析出コークの燃焼によって生じる CO および CO₂を全量ガスバッグに捕集し、ガスクロマトグラフ (SHIMADZU、GC-2010、以下 GC と略す) によってその定量を行った。

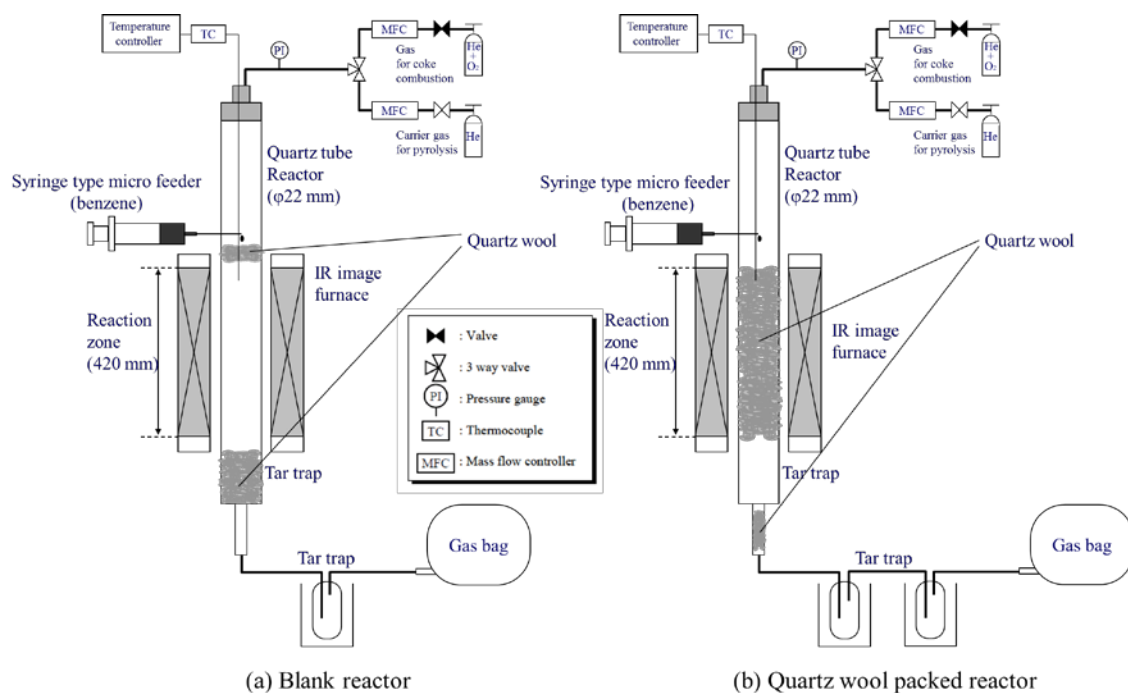


Figure 5.1 A schematic diagram of the experimental setup

5.3 結果と考察

5.3.1 生成物分布

初めに、ベンゼンの熱分解特性を概観するために、分解ガス、生成タール成分、および生成コーク (coke-1 および coke-2) の炭素原子基準での各々の、ガス滞留時間に対する収率変化を Fig. 5.2 に示す。Fig. 5.2(a)には反応場に石英ウールを充填して熱分解を行って得た結果を、Fig. 5.2(b)には反応場に石英ウールを充填せずに空管で

熱分解を行って得た結果を示す。反応温度は $T = 1173 \text{ K}$ である。なお、Fig. 5.2(a)における coke-2'は、反応壁面上および充填した石英ウール上に付着したコークの総量を示している。炭素収率は全て、定量された生成物に含まれる炭素数の合計値から算出した。Fig. 5.2(a)および(b)で示した実験データについて、カーボンバランスはそれぞれ 95～105 %、98～105 %の間で保持できていることを確認した。これ以降の本文では、第 2 章で報告した、反応管内にウールを充填しない反応場 (Fig. 5.2(b)) を「空管 (Blank reactor) 条件」、反応管内にウールを充填した反応場 (Fig. 5.2(a)) を「石英ウール充填 (Quartz wool packed reactor) 条件」と呼ぶこととする。Fig. 5.2 より、石英ウール充填条件下では、ガス滞留時間の増加と共に、ベンゼン未反応率は、空管条件下より全体的にやや低く推移するものの、概ね同程度まで減少することがわかった。また、カーボンベースでの分解ガスの生成収率は、定常反応条件下での結果同様、その他の生成物であるタールやコークと比較して低く推移することがわかった。タールについては、空管条件下ではガス滞留時間 $t_R = 2 \text{ s}$ 以降、重質化反応で消費されるために減少する傾向が見られるが、石英ウール充填条件下ではガス滞留時間の増加と共に単調増加する傾向があり、その値も空管条件下でのタール収率より高めに推移することがわかった。コーク収率 (Fig. 5.2(a)中の coke-2') についても単調増加する傾向が見られたが、その値は空管条件下のコーク収率 (Fig. 5.2(b)中の coke-1+coke-2) の 20 %程度の小さな値で推移することがわかった。また、石英ウール充填条件下では、いずれの場合においても、coke-1 が生成せず、反応器出口で全く捕集されなかった。

以上の実験結果より、空管条件下で起こると考えられている主な反応パスである式 (2.1) および式 (2.2) で示される反応 (第 2 章参照) が、石英ウール充填条件下では何らかの原因により抑制されることが示唆される。そのために、空管条件下で見られたような、タールが最大値に到達した後、滞留時間の増加に伴って徐々に減少して coke-1 が成長する挙動が、石英ウール充填条件下では見られなかったと考えられる。また、コーク収率 (Fig. 5.2(a)中の coke-2'、Fig. 5.2(b)中の coke-1+coke-2) が、石英ウール充填条件下では、空管条件下と比べて小さな値を示すことから石英ウール充填条件におけるタールのコーク生成反応の抑制が示唆される。その他、両実験条件におけるデータの相違点としては、coke-1 に相当するコークが空管条件下では得られたが、石英ウール充填条件下では得られなかったということも挙げられる。

次に、両実験条件において得た各生成物についての詳細な分析を実施し、結果の相違点を詳細に解析することで、熱分解反応の抑制や coke-1 の存在有無により熱分解特性に与える影響について検討する。

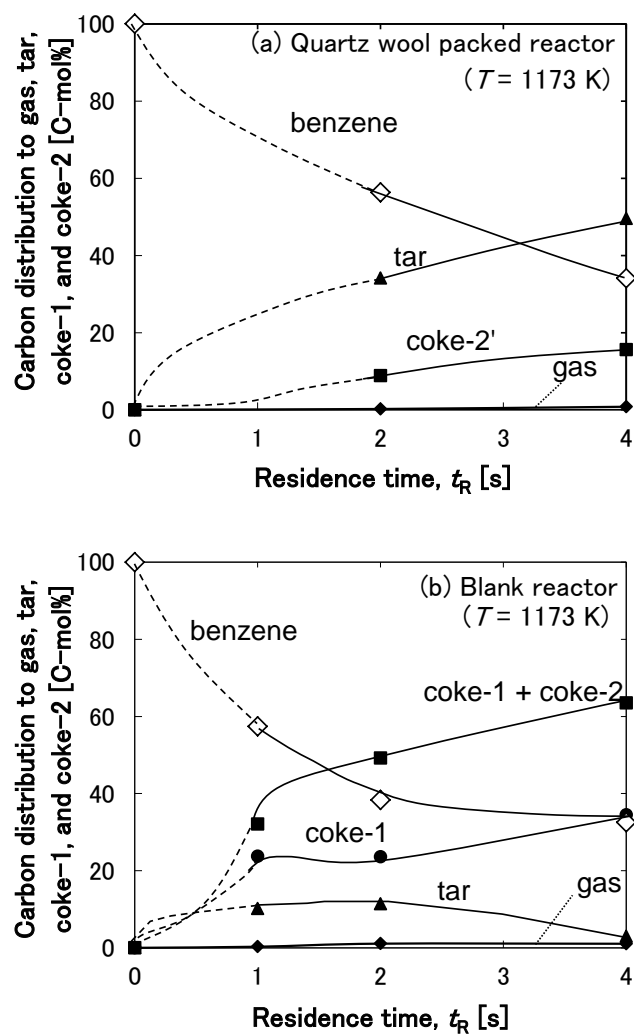


Figure 5.2 Effects of the quartz wool in the reactor and residence time on the product distributions. The products are categorized to gas, tar, coke-2' (coke-1 + coke-2) in Panel (a). The products are categorized to gas, tar, coke-1, and coke-2 in Panel (b).

5.3.2 各生成物の詳細な分析

5.3.2.1 分解ガスの分析

Fig. 5.3 に、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ における、主な分解ガス成分である水素、メタン、およびアセチレンの水素原子基準での収率の滞留時間に対する推移を示す。同グラフ上には、空管条件下および石英ウール充填条件下において得られた両データを載せた。Fig. 5.3 (a)より、反応場の条件にかかわらず、滞留時間に対して水素収率は単調に増加する一方で、空管条件と比較して、石英ウール充填条件下の水素収率は全体的に低く推移することがわかった。水素収率の値としては、石英ウール充填条件下では空管条件下の水素収率の約 44～60 % 程度であった。Fig. 5.3 (b)より、メタン収率も上記同様、反応場の条件にかかわらず、滞留時間に対して単調に増加する一方で、石英ウール充填条件下では空管条件下のメタン収率の約 19～55 % 程度の低い値が得られた。また、空管条件下でのメタン収率の滞留時間に対する挙動は、式(5.1)に基づいた平衡転化率に漸近する結果であったにも関わらず、石英ウール充填条件下ではそのような挙動は認められず、単調に増加した。



また、Fig. 5.3 (c)より、アセチレンにおいては、空管条件下ではガス滞留時間 $t_R = 2 \text{ s}$ 付近で最大値に達した後徐々に減少する挙動であったが、一方で、石英ウール充填条件下では、滞留時間に対して単調に増加する傾向が見られた。さらに、アセチレン収率自体も空管条件下と比較して格段に低い値が得られた。石英ウール充填条件下において、メタンおよびアセチレンが滞留時間に対して単調増加傾向を示すことから、これらの分解ガス種が PAH およびコークの生成にあまり寄与せず、HACA 機構を経たアセチレン付加による重質化反応もほとんど起こらないことが示唆される。さらに、メタンおよびアセチレンの収率が、石英ウール充填条件下の方が小さくなる理由としては、

気相中の水素濃度が空管条件下に比べて低く、式(5.1)で示すようなベンゼンの分解反応(開環反応)が抑制されることが主な原因であると考えられる。また、水素収率がその他のガス種の収率と比較して大きいことから、空管条件下と同様に、石英ウール充填条件下においても PAH およびコークを生成する主な反応は脱水素反応であると考えられる。一方で、空管条件下と比較して、石英ウール充填条件下の水素収率が低く推移することから、熱分解反応による重質化反応の進行が石英ウール充填条件下では抑制されることが本データからも推察される。

5.3.2.2 タールの分析

反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ での全ての実験条件において、合計収率が全タール収率の 98 % 以上を占めていた主な生成タール成分であるビフェニル(biphenyl、 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$)、テルフェニル(terphenyl、 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$)、クオターフェニル(quarterphenyl、 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$)、フェナントレン(phenanthrene、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)、トリフェニレン(triphenylene、 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$)、およびベンゾ[e]ピレン(benzo[e]pyrene、 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$)の収率の滞留時間に対する変化を Fig. 5.4 に示す。同グラフ上には、空管条件下および石英ウール充填条件下において得られた両データを載せた。また、terphenyl および quarterphenyl については構造異性体も含む。また、石英ウール充填条件下および空管条件下での、反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ 、滞留時間 $t_R = 2 \text{ s}$ および 4 s における MALDI-TOFMS の結果を Fig. 5.5 に示す。

Fig. 5.4 より、biphenyl、terphenyl、および quarterphenyl に代表されるフェニル基を含んだベンゼンオリゴマーの収率は、空管条件下ではいずれも最大値に達して、その後滞留時間の増加に伴って徐々に減少する傾向が見られた。一方で、石英ウール充填条件下では、空管条件下に比べて収率の値が相対的に大きいだけでなく、いずれの化合物においても滞留時間に対して単調増加する傾向をもつことがわかった。

phenanthrene、triphenylene、および benzo[e]pyrene においても同様に、石英ウール充填条件下では最大値に達するような挙動をもたず、滞留時間の増加に伴って単調増加することがわかった。

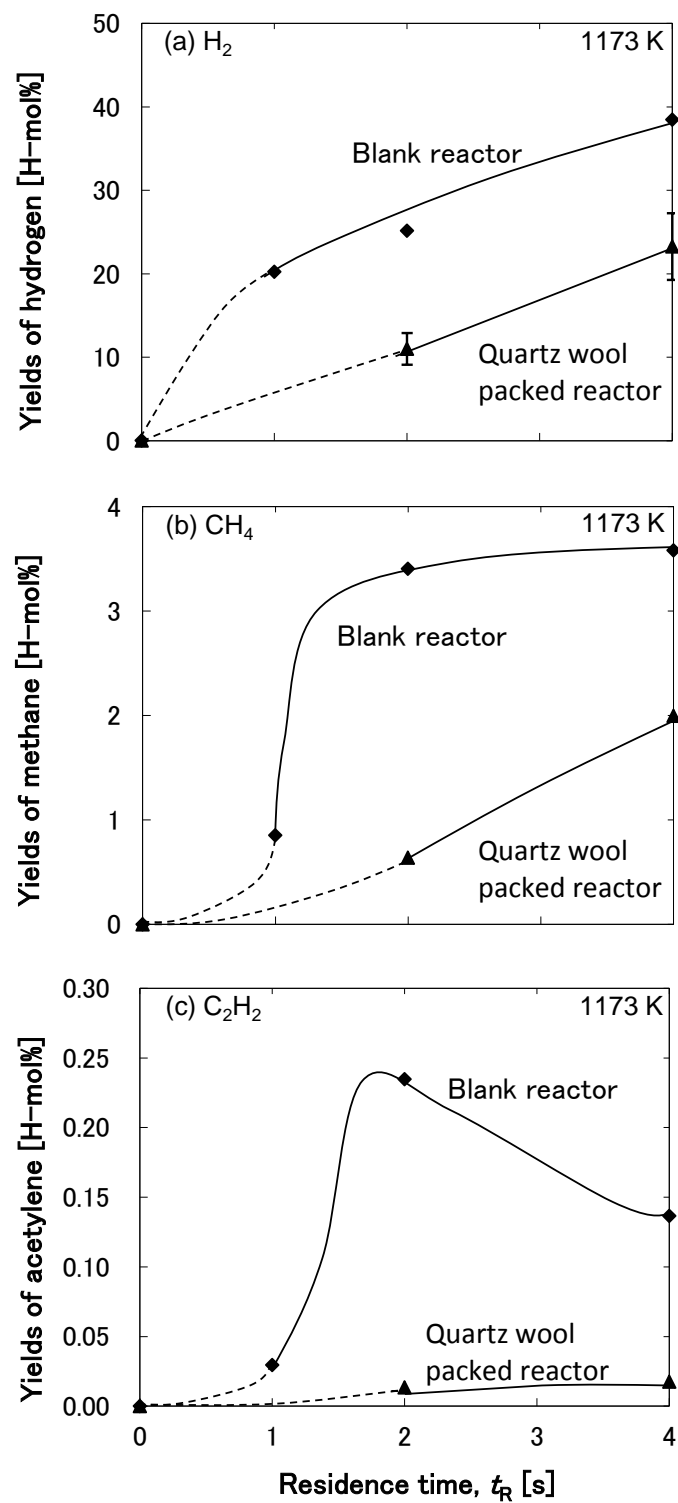


Figure 5.3 Effect of residence time and solid surface in the reaction field on the yields of hydrogen (Panel (a)), methane (Panel (b)), and acetylene (Panel (c)).

また、石英ウール充填条件下において、ベンゼンオリゴマーである biphenyl、terphenyl、および quaterphenyl の収率は、phenanthrene、triphenylene、および benzo[e]pyrene の収率より相対的に大きいことから、PA (phenyl addition) 機構に従う反応によって、フェニル基をもつベンゼンオリゴマーが優先的に生成することを示唆している。また、Fig. 5.5 中の $m/z = 306$ のピークは quaterphenyl、 $m/z = 382$ のピークは quinquephenyl ($C_{30}H_{22}$ 、quaterphenyl にさらにフェニルラジカルが 1 つ付加した化合物)、 $m/z = 458$ のピークは sexiphenyl ($C_{36}H_{26}$ 、quinquephenyl にさらにフェニルラジカルが 1 つ付加した化合物) に相当しており、それらの顕著なピーク間の m/z 差は約 76 であることがわかった。これは、反応初期において、PA 機構に従う反応によって、ベンゼンオリゴマーが優先的に生成することを意味しており、上述の考察を支持するものである。さらに、Fig. 5.5 (a) および (b) に比べて、(c) および (d) では m/z の値がおおよそ 500 以上のピークが顕著に存在することがわかった。また、石英ウール充填条件下でサンプリングしたタール成分は、外観もより透明な液体であった。

石英ウール充填条件下では、分子量おおよそ 500 以上の化合物が反応器出口に存在しないことから、それらの化合物が反応場に充填されたウール表面上に捕集されている可能性がある。すなわち、石英ウールによる繊維層フィルター効果が期待される。もし一旦ウール表面上に捕集されれば、そのまま高温条件下に曝されて熱分解によるコーク成長が促進されることを意味している。さらに、Fig. 5.2 に示したように、石英ウール充填条件下の方が空管条件下より生成タール収率が大きいことから、上記仮説に基づけば、空管条件下では、分子量おおよそ 500 以上の化合物と生成したタール成分が優先的に反応し、さらなる重質化を促進しコークになることが示唆される。同時に、一度石英ウール上に捕集された化合物は、気相中の化合物に比べて、重質化する反応速度が相対的に小さくなることをも示唆している。

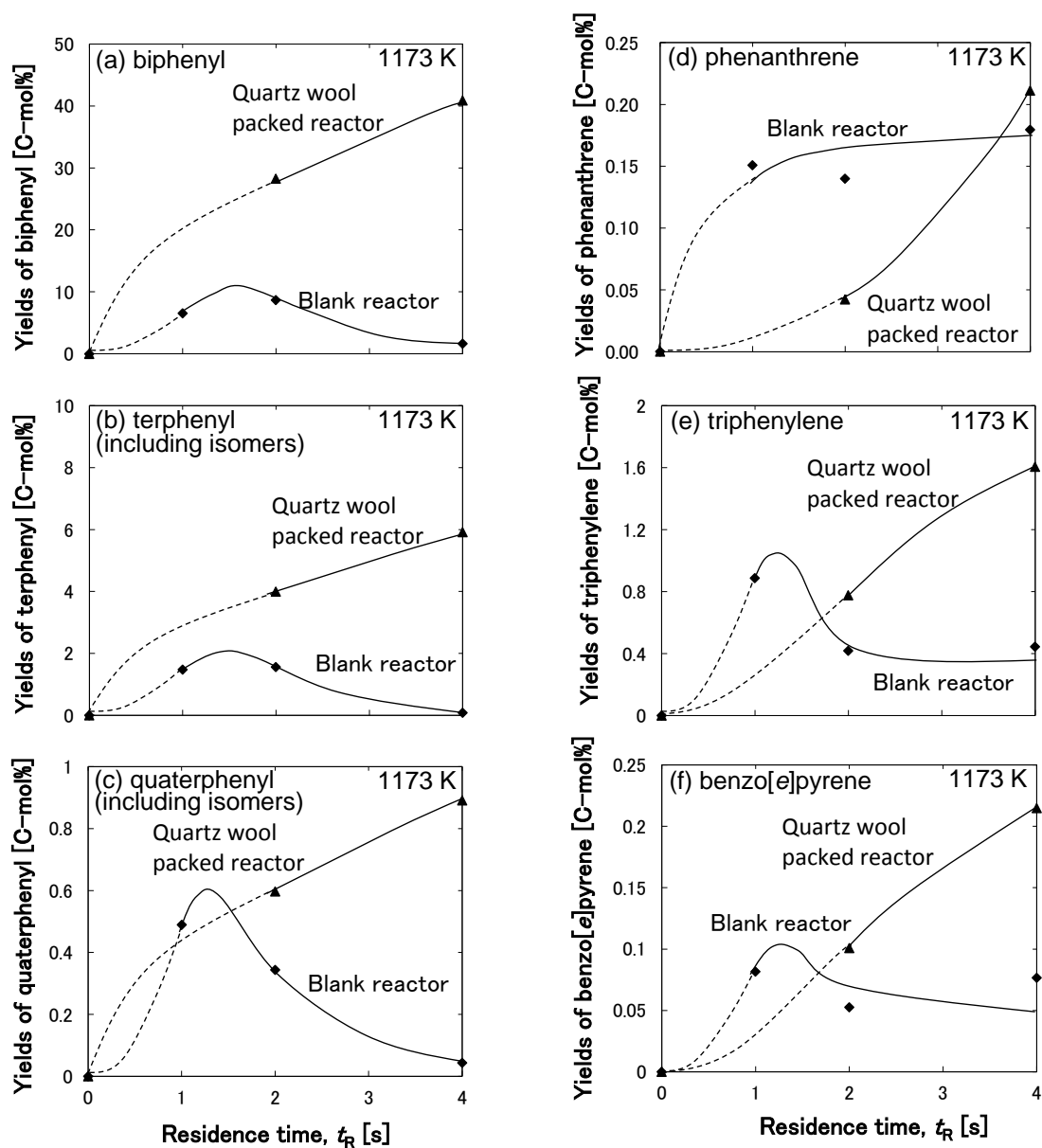


Figure 5.4 Effect of residence time and solid surface in the reaction field on the yields of biphenyl (Panel (a)), terphenyl isomers (Panel (b)), quaterphenyl isomers (Panel (c)), phenanthrene (Panel (d)), triphenylene (Panel (e)), and benzo[e]pyrene (Panel (f)).

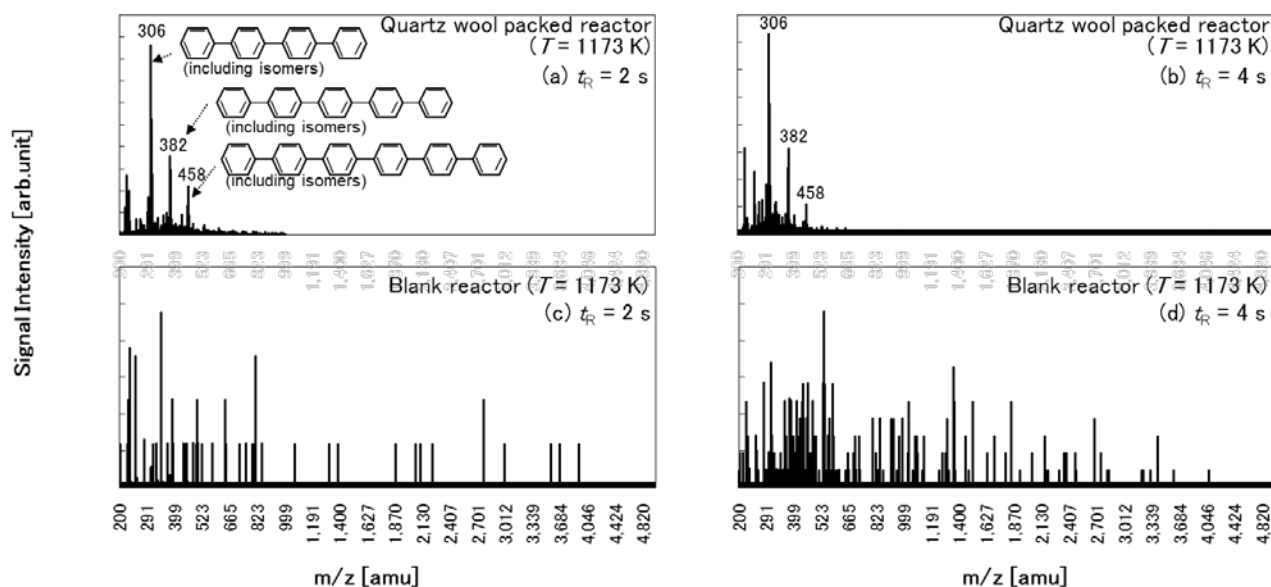


Figure 5.5 Change of molecular weight distribution of tar with increasing residence time at 1173 K in the Quartz wool packed reactor (Panel (a) and (b)) and of tar and coke-1 of in the Blank reactor (Panel (c) and (d)).

5.3.2.3 石英ウール充填量依存性

滞留時間 $t_R = 2$ s、かつ反応温度 $T = 1173$ K 条件下において、反応場での石英ウール充填量を変えたときの、ベンゼン未反応率および水素収率(水素原子基準)の比表面積、すなわち、固体表面積/反応場の体積(A_S/V_R)に対する変化をFig. 5.6に示す。なお、固体表面積とは、充填した石英ウールの密度、重量、および直径より無限円柱と仮定して算出される表面積および反応管壁の面積の和と本項では定義する。また、充填量の異なるウールを充填する際には、反応管内の上下の位置を合わせ、ウールの密度を変える充填方法を採用した。上記と同じ条件における、分解ガス(ベンゼンは除く)、タール成分、およびコーク成分(coke-1+coke2)の各々のトータルの収率(炭素原子基準)をFig. 5.7に示す。Fig. 5.6より、反応場の石英ウール充填量が多くな

る程、すなわち、固体表面積が大きくなる程、ベンゼン転化率および水素収率は固体表面積に対してほぼ線形に低下することがわかった。Fig. 5.7 より、固体表面積が大きくなる程、分解ガスのトータル収率は減少することがわかった。また、タール成分のトータル収率は、ウールを充填しない場合と比べて、3～4 倍程度増加することがわかった。コーク成分のトータル収率については、ウールを充填しない場合と比べて、およそ 5 分の 1 程度まで減少することがわかった。特に、石英ウールを少量(約 4.4 g) 充填するだけでも、大幅にコーク収率は減少する傾向が観察された。

反応場に石英ウールを充填しない場合に比べて、石英ウールを充填した場合、仮に 5.3.2.2 で想定した繊維層フィルター効果が働くとする、ある程度の大きさ、もしくは分子量の化合物が石英ウール表面上に捕集され、それより小さい化合物が選択的に反応器出口に存在することが期待される。さらに、5.3.2.2 で言及した様に、一旦石英ウール表面に捕集された化合物は、気相中に存在する化合物に比べて重質化する反応速度が相対的に小さくなることが有り得るとすると、Fig. 5.7(c)に示すように、石英ウールを反応場に充填したケースにおいて、ある大きさ以上に成長してコークになって消えるはずのタール成分のトータル収率が大幅に増加し、同時に、経時的に重質化し増加するはずのコーク収率が大幅に減少する傾向が妥当であると判断できる。なお、空管条件および石英ウール充填条件における反応管内の熱分解反応のイメージ図を Fig. 5.8 に示す。また、実際に石英ウール充填条件下での実験後の反応管内の石英ウールの写真を Fig. 5.9 に示す。Fig. 5.8 および 5.9 より、空管条件下では反応管の下流程、生成物が coke-1 や coke-2 へと成長する一方で、石英ウール充填条件下では、ある大きさ以上に成長した化合物が反応管上流の石英ウール表面から順次捕集されることから、反応滞留時間の増加に伴う逐次的な coke-1 および coke-2 の生成が抑制されることを示唆している。

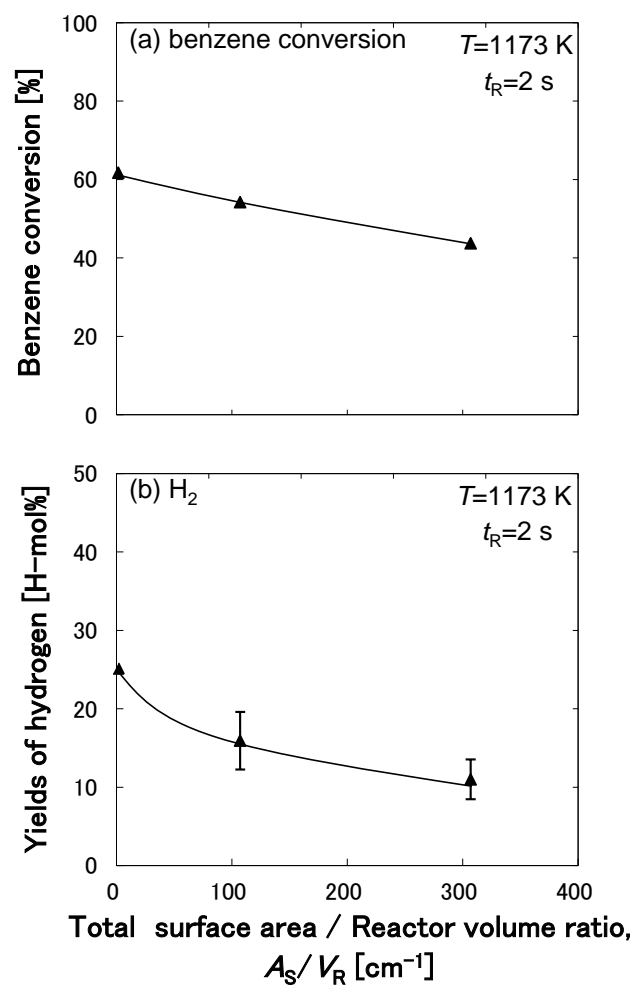


Figure 5.6 Effect of the ratio of total surface area of wall and quartz wool and the reaction volume in the reactor tube on the benzene conversion (Panel (a)) and the yield of hydrogen (Panel (b)) at 1173 K and residence time of 2 s.

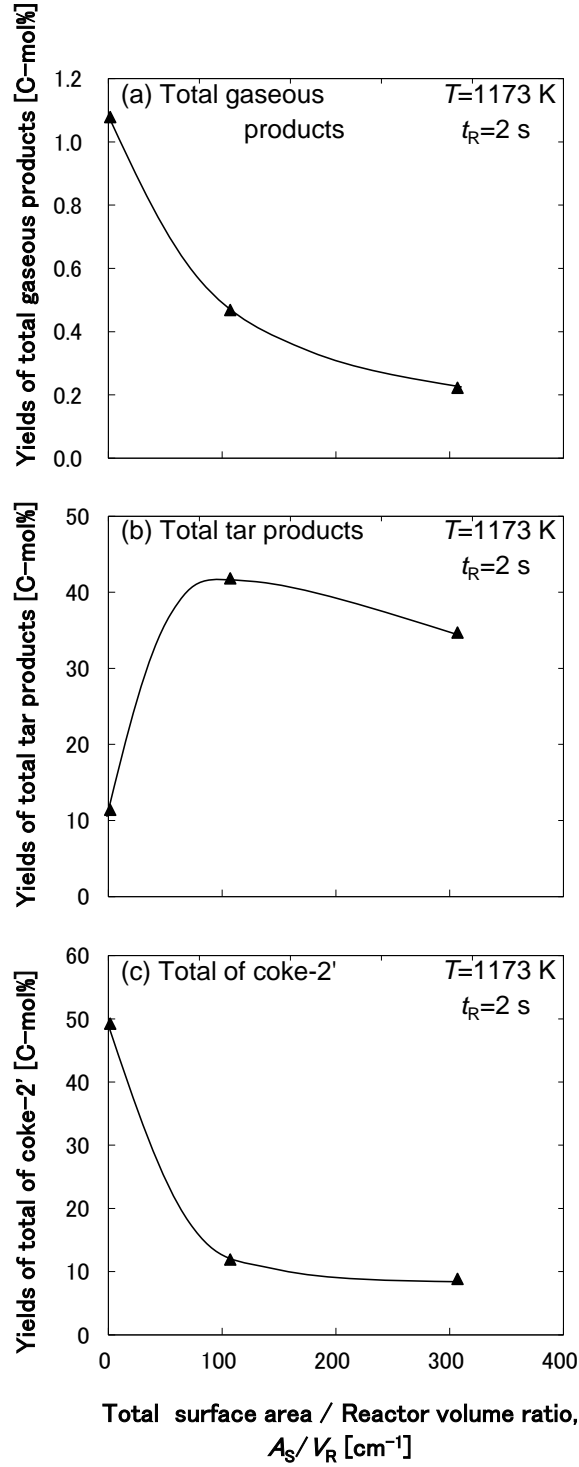


Figure 5.7 Effect of total surface area of wall and quartz wool in the reactor tube on the yields of total gaseous products (Panel (a)), the yields of total tar products (Panel (b)), and the yields of coke-2' (Panel (c)) at 1173 K and residence time of 2 s.

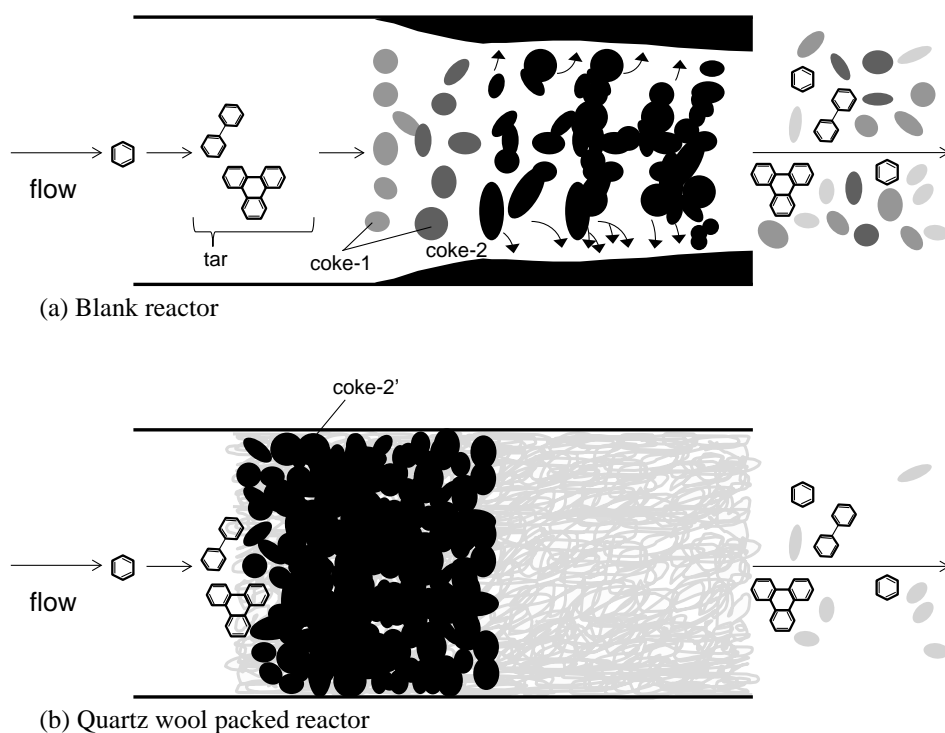


Figure 5.8 The images of pyrolysis reactions in the blank reactor (Panel (a)) and in the quartz wool packed reactor (Panel (b)).



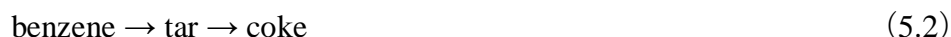
Figure 5.9 The picture of the quartz wool packed reactor after pyrolysis reactions.

5.3.2.4 充填された石英ウールが重質化反応に与える影響の

評価

これまでの実験結果から、反応場に石英ウールを充填した場合、ウールを充填しない場合に比べてコーク収率が格段に小さくなることがわかった。これにより、以下の可能性が示唆される。

熱分解反応により、原料であるベンゼンが式(5.2)で示す反応を経てタール(tar)、コーク(coke)へ成長していくと考えられるが、式(5.3)で示すように、その成長の過程のどこか(以下、tar-adsorbed と呼ぶ)で、一旦、反応場に充填した石英ウールに捕集されてしまうと、石英ウール上で原料である気相中のベンゼンなどを取り込みながら coke へと成長するはずであるが、これまでの実験結果より、石英ウール充填条件下の方が空管条件下よりコーク収率が小さくなることから、石英ウール上に存在する tar-adsorbed が脱水素を伴いながら成長する反応の速度は、気相中の tar-adsorbed に相当する化合物が空管条件で成長する反応の速度より格段に小さいということが推測される。すなわち、空管条件下では、tar-adsorbed に相当する化合物が coke へと成長するための核となっている可能性が大きく、tar-adsorbed 相当まで成長すると、急激に周囲のハイドロカーボンを取り込んで成長することが示唆される。5.3.2.2 でも言及した様に、Fig. 5.5 では分子量およそ 500 以上の化合物の存在が、石英ウール充填条件下においては反応器出口で確認できなかったが、一方で空管条件下においては確認できたことから、上述の tar-adsorbed は分子量 500 程度の化合物である可能性を示唆しており、気相中で分子量 500 程度の化合物まで成長すれば、その後は急激に重質化反応が促進され、コーク成長につながると考えられる。



一方、Hüttinger らは、反応温度 $T = 1373 \text{ K}$ において、反応管内に挿入したハニカム構造のコーージェライトの孔のサイズを変えて、反応場における固体表面の比表面積を大きくすることで、反応器出口における PAH の収率は減少するが、その分コーージェライト表面に付着したカーボン収率が増加する傾向を示すことを報告している²³⁾。これは、反応場において $T = 1373 \text{ K}$ 程度の高温条件にすることで、固体表面上における不均一の重質化反応の速度が、気相中でコークへと成長する均一の重質化反応の速度よりも相対的に大きくなることが主な原因であることを示唆している。つまり、反応温度 $T = 1373 \text{ K}$ の条件下では、本研究で実験した系の反応温度 $T = 1173 \text{ K}$ の条件下と比べて、気相における均一の重質化反応の速度および固体表面上における不均一の重質化反応の速度の大小関係が逆転することを意味する (Fig. 5.10)。

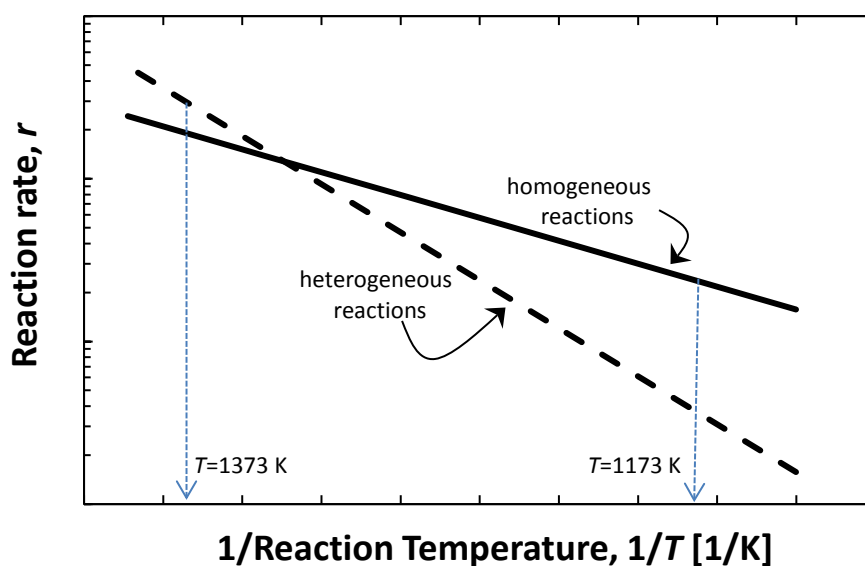


Figure 5.10 The images of pyrolysis reaction rates under the homogeneous condition and the heterogeneous condition.

また、林らの研究結果²⁷⁾も考慮すれば、反応温度だけではなく、反応場に充填する物の材質やその充填率を振ることによって、熱分解反応での生成物分布を制御可能であることが示唆される。

5.4 結言

本章では、気相におけるベンゼンの熱分解反応を、小スケールの気流層型反応装置を用いて、反応部に石英ウールを充填した状態で、反応温度 $T = 1123 \sim 1223 \text{ K}$ 、ガス滞留時間 $t_R = 2 \sim 4 \text{ s}$ 、原料ベンゼン分率 10 vol-%、ウール充填量 0、4.4、および 13 g (固体表面積/反応部の体積 (A_S/V_R) 比 $= 1.8 \sim 307 \text{ cm}^{-1}$) の条件下で行うことで、充填した石英ウールおよび固体表面がコーク生成の初期段階における反応機構に及ぼす影響を定量的に解析した。注目に値する結果の 1 つは、熱分解反応により得られた生成物の挙動について詳細に解析するに足る良好なカーボンバランス (98 ~ 105 %) を保持できている実験データが得られたことである。定量した主な分解ガス成分は水素、メタン、およびアセチレンである。タール成分については、ビフェニル (biphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$)、テルフェニル (terphenyl, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$)、クオターフェニル (quaterphenyl, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$)、フェナントレン (phenanthrene, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)、トリフェニレン (triphenylene, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$)、およびベンゾ[e]ピレン (benzo[e]pyrene, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) である。

取得した詳細な実験データに基づいて、分解ガス、生成タール、およびコーク成分の各生成物収率に与える、反応場に充填した石英ウールの及ぼす影響を定量的に明らかにした。石英ウールを充填しない条件下に比べて、石英ウールを充填した条件下では、繊維層フィルター効果によって、分子量およそ 500 以上の化合物が石英ウール表面上に捕集され、それより小さい化合物が選択的に反応器出口に存在することがわかった。そのために、軽質かつ透明なタール成分が反応器出口で得られるだけでなく、石英ウールを充填しない条件下に比べてコーク収率が格段に低くなっていたことから、一旦石英ウール表面に捕集された化合物は、気相中に存在する化合物に比べて重質化する反応速度が相対的に小さくなることが示唆された。さらに、MALDI-TOFMS による分析結果より、気相中で分子量 500 程度の化合物まで成長すれば、その後は急激に重質化反応が促進され、コーク成長につながることも示唆された。

一般的に、CVD によって均質な膜を作製するためには、高温かつ低圧条件が必要不可欠であることが知られているが、その理由として、本研究で得た知見から以下の考察が可能となる。すなわち、高温条件にすることで、基板表面上での不均一反応の

速度を優先的に大きくすることができ、さらに、低圧条件にすることで、気相中での均一熱分解反応を抑制することが可能となる。

また、本章で得た知見は、気相での均一熱分解反応が優先的に起こる温度下で、強制的に固体表面上でコークの成長反応を起こし、コーク生成を抑制することで、ごく少量のコークを重質化反応により除去した上で軽質炭化水素を効率的に得る方法の確立に適用できる可能性も示唆される。さらに、分解ガス、タール、もしくはコークを各々選択的に生成する反応条件を確立できる可能性も示唆される。例えば、分解ガスを選択的に得るためには、気相の均一熱分解反応が優先的に起こる温度条件下で石英ウールをより高密度に充填する、もしくはより繊維層フィルター効果が高く、 A_S/V_R 比を大きくすることが可能な充填材を用いる方法が適していると考えられる。また、タールを選択的に得るためには、本章で実施した方法を採用することが望ましいことを示している。さらに、コークを選択的に得るためには、固体表面での不均一熱分解反応が優先的に起こる温度条件下で、コージェライトなど繊維層フィルター効果があまりなく、 A_S/V_R 比をそれ程大きくすることができない充填材を用いる方法が適していると考えられる。

つまり、反応温度や圧力のみならず、反応場に充填する物の材質や充填率を最適化することで、熱分解反応での生成物分布を制御できる可能性も示唆される。

【参考文献】

- 1) Cui-ying, L. U., Lai-fei, C., Li-tong Z., and Chun-nian Z.; “Gas Products and Carbon Deposition Kinetics in Chemical Vapor Deposition from Propylene Original Research Article,” *New Carbon Materials*, **25**, 35-40 (2010).
- 2) Kiden, K., Kamiyama, Y., and Nomura, M.; “A Possibility of the Production of Carbon Nanotubes from Heavy Hydrocarbons Original Research Article,” *Fuel Processing Technology*, **89**, 449-454 (2008).
- 3) Hsiung, W. and Hok-Shing, L.; “Characterization of Vapour Deposited Products in Furnace Tube during SiC Synthesis from Carbonized Rice Hulls Original Research Article,” *Ceramics International*, **25**, 631-637 (1999)
- 4) Hu, Z. and Hüttinger, K. J.; “Mechanisms of Carbon Deposition—a Kinetic Approach,” *Carbon*, **40**, 624-628 (2002).
- 5) Je, J. H. and Lee, J. Y.; “How is Pyrolytic Carbon Formed? Transmission Electron Micrographs Which Can Explain the Change of its Density with Deposition Temperature,” *Carbon*, **22**, 317-319 (1984).
- 6) Kae, J.L.; “The Mechanism of the Deposition of Pyrolytic Carbons,” *Carbon*, **23**, 665-673 (1985).
- 7) Hoffman, W. P., Vastola, F. J., and Walker Jr., P. L.; “Pyrolysis of Propylene over Carbon Active Sites—I: Kinetics,” *Carbon*, **23**, 151-161 (1985).
- 8) Hoffman, W. P., Vastola, F. J., and Walker Jr., P. L.; “Pyrolysis of Propylene over Carbon Active Sites II. Pyrolysis products,” *Carbon*, **26**, 485-499 (1988).
- 9) Shi, R., Li, H.J., Yang, Z., and Kang, M. K.; “Deposition Mechanism of Pyrolytic Carbons at Temperature between 800–1200 °C,” *Carbon*, **35**, 1789-1792 (1997).
- 10) Murphy, D. B., Carroll, R. W., and Klonowski, J. E.; “Analysis of Products of High-Temperature Pyrolysis of Various Hydrocarbons,” *Carbon*, **35**, 1819-1823 (1997).
- 11) Feron, O., Langlais, F., Naslain, R., and Thebault, J.; “On Kinetic and

- Microstructural Transitions in the CVD of Pyrocarbon from Propane,” *Carbon*, **37**, 1343-1353 (1999).
- 12) Chen, C. J. and Back, M. H.; “The Simultaneous Measurement of the Rate of Formation of Carbon and of Hydrocarbon Products in the Pyrolysis of Methane,” *Carbon*, **17**, 175-180 (1979).
 - 13) Lucas, P., and Marchand, A.; “Pyrolytic Carbon Deposition from Methane: An Analytical Approach to the Chemical Process,” *Carbon*, **28**, 207-219 (1990).
 - 14) Becker, A. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon — IV Pyrocarbon Deposition from Methane in the Low Temperature Regime,” *Carbon*, **36**, 213-224 (1998).
 - 15) Benzinger, W. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Infiltration of Pyrocarbon – VI. Mechanical and Structural Properties of Infiltrated Carbon Fiber Felt,” *Carbon*, **37**, 1311-1322 (1999).
 - 16) Li, W., Zhang, H., Wang, C., Zhang, Y., Xu, L., Zhu, K., and Xie, S.; “Raman Characterization of Aligned Carbon Nanotubes Produced by Thermal Decomposition of Hydrocarbon Vapor,” *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2684-2686 (1997).
 - 17) Kong, J., Cassell, A.M., and Dai, H.; “Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 567-574 (1998).
 - 18) Zhang, Z. J., Wei, B. Q., Ramanath, G., and Ajayan, P. M.; “Substrate-Site Selective Growth of Aligned Carbon Nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3764-3766 (2000).
 - 19) Cheung, C. L., Kurts, A., Park, H., and Lieber, C. M., “Diameter- Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem., B*, **106**, 2429-2433 (2002).
 - 20) Li, W. Z., Wen, J. G., Sennett, M., and Ren, Z. F.; “Clean Double-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by CVD,” *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 299-306 (2003).
 - 21) Stein, S. E.; “Thermochemical Kinetics of Anthracene Pyrolysis,” *Carbon*, **19**, 421-429 (1981).
 - 22) Lewis, I.C.; “Chemistry of Carbonization,” *Carbon*, **20**, 519-529 (1982).
 - 23) Hu, Z. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Pyrocarbon VIII. Carbon

- Deposition from Methane at Low Pressure,” *Carbon*, **39**, 433-441 (2001).
- 24) Becker, A. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon-II Pyrocarbon Deposition from Ethylene, Acetylene and 1,3-Butadiene in the Low Temperature Regime,” *Carbon*, **36**, 177-199 (1998).
- 25) Becker, A. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon-III Pyrocarbon Deposition from Propylene and Benzene in the Low Temperature Regime,” *Carbon*, **36**, 201-211 (1998).
- 26) Becker, A. and Hüttinger, K. J.; “Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon-V Influence of Reactor Volume/Deposition Surface Area Ratio,” *Carbon*, **36**, 225-232 (1998).
- 27) Hosokai, S., Norinaga, K., Kimura, T., Nakano, M., C. Z. Li, and Hayashi, J.; “Reforming of Volatiles from the Biomass Pyrolysis over Charcoal in a Sequence of Coke Deposition and Steam Gasification of Coke,” *Energy & Fuels*, **25**, 5387-5393 (2011).

第 6 章 結論

熱分解処理による重質炭化水素の有効利用法について、今まで長年議論されてきた。また、その中でも特に燃焼の分野に限れば、煤の生成機構および抑制方法は十分に理解されておらず、それらを理解することは、環境問題の観点から、多くの研究者にとって重要であり、かつ困難な課題である。しかし、既往の研究では、前述の通り、ベンゼンもしくはトルエンが PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多環芳香族炭化水素) へと成長する際の初期段階における気相での反応経路、それに伴って生成する化合物について、定性的には理解されているが、反応温度や滞留時間に対するコークを含めた生成物の定量的な理解は未だ十分でないのが現状である。そこで、本研究では、熱分解技術開発の基礎研究として、炭化水素の熱分解反応でのコーク生成における初期段階の機構を解明すると共に、生成するタール中の成分を詳細に理解するために、代表的な芳香族化合物であるベンゼンの熱分解挙動の実験的検討と熱分解反応モデルの構築を行うこととした。

第 1 章は、序論として、熱分解反応およびプロセスのターゲットとなる、重質炭化水素を軽質化する際の熱分解反応、化学気相堆積 (CVD) 法が適用される系における熱分解反応、煤を生成する際の熱分解反応に関する現状の理解および既往の研究を調査した結果をまとめている。近年、日本国内において、天然ガス (LNG) の利用増加に伴い、重油の燃料用需要が減少していることから、多くの重油が余剰になることが予想される。また、CVD 法によって成膜を行う場合、それにより得られる熱分解炭素の生成機構は、均一気相反応のみならず、固体表面での不均一炭素析出反応も含んでいるため、非常に複雑であることが知られている。一方、煤の生成機構を理解することは、環境問題の観点から非常に重要であり、煤だけでなく、その前駆体とされる PAH

の生成機構を理解することは、煤やコークの成長を制御するためには非常に重要である。上述の課題を解決するための研究は数多くされており、炭化水素の熱分解反応でのコーク生成における初期段階の機構について、定性的には明らかになっている部分も多いが、反応温度や滞留時間に対するコークを含めた生成物の定量的な理解は未だ十分でないことがわかった。さらに、熱分解反応により生成するコークのみならず、タールの組成および性状についても十分に理解されていないことが多いということがわかった。そこで、既往の研究を参考にしながら、実験的検討により、反応温度や滞留時間に対する定量的な熱分解特性を把握するとともに、生成するタールおよびコーク中の成分について詳細に解明し、それらの挙動を高精度で推算するための熱分解反応についての数値シミュレーションモデルの構築を行うこととした。

第 2 章では、実験的検討により、代表的な芳香族化合物であるベンゼンの連続熱分解を行い、反応温度、ガス滞留時間、および原料であるベンゼン濃度が生成物収率に与える影響を詳細に検討した。また、極めて高い分解能を有するフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS) により、生成するタールおよびコーク中の個々の成分の化学組成について詳細に検討した。その結果より、主なタール成分はビフェニル (biphenyl, $C_{12}H_{10}$)、テルフェニル (terphenyl, $C_{18}H_{14}$)、クオターフェニル (quaterphenyl, $C_{24}H_{18}$)、フェナントレン (phenanthrene, $C_{14}H_{10}$)、およびトリフェニレン (triphenylene, $C_{18}H_{12}$) であることがわかり、これらの化合物の反応挙動について定量的に明らかにすることができた。なお、これらの化合物は、HACA (the hydrogen abstraction and acetylene addition) 機構、PA (phenyl addition) 機構、および PAC (phenyl addition/cyclization) 機構により生成することがわかった。また、最も小さなコーク中の分子の1つは、ジベンゾ [fg,op] ナフタセン (dibenzo [fg,op] naphthacene, $C_{24}H_{14}$) であり、主にトリフェニレンから PAC 機構を経て生成することが示唆された。さらに、PAH がより大きな PAH へと成長する際には、PAC 機構および HACA 機構が主反応経路であることが示唆された。以上の結果より、ベンゼンからコークへと至る熱分解反応の初期段階における主要な反応経路を提案した。

第 3 章では、芳香族化合物の成長反応まで加味した既報の気相反応の素反応モデルに、第 2 章で得た知見を織り込んで拡張することによって、高精度でかつ定量的に熱分解特性を推算する反応モデルを構築した。具体的には、さらに成長したベンゼンオリゴマーであるクオターフェニル (quaterphenyl、 $C_{24}H_{18}$) およびキンクフェニル (quinquephenyl、 $C_{30}H_{22}$) の生成反応や、コークの生成に関する総括反応を追加することで、既往の詳細モデルを拡張した。第 2 章で得た実験結果を比較した結果、ベンゼンの熱分解における気相反応特性を概ね表現することができた。一方で、同一の反応速度パラメーターを用いた異なる温度条件下での数値シミュレーションにおいて、一部の結果で実測値と計算値に相違が生じ、高精度での推算が困難であることがわかった。推算精度のさらなる向上のためには、コーク生成に関する総括反応の活性化エネルギーの見直し、コーク組成の各温度毎での最適化、さらには前述の反応の妥当性を明らかにした上での反応速度の次数最適化などが必要となることが示唆された。

第 4 章では、第 3 章に述べた素反応モデルでの数値シミュレーションにおいて、原料ベンゼンの消費速度およびコーク生成速度を高精度で推算することが困難であったことから、これらのさらなる推算精度の向上を目的として、第 2 章で得た実験データを基にしたフィッティングにより決定した速度定数を用いた総括反応モデルを構築した。一部、タール成分の収率の推算精度の向上という点で改善の余地が見受けられたものの、本総括反応モデルによって、分解ガス、タール成分、coke-1、および coke-2 の生成挙動について概ね推算できた。

第 5 章では、固体表面において不均一反応が炭化水素の熱分解挙動に与える影響について明らかにするための実験的検討を行い、反応場に充填した石英ウールがコーク生成に及ぼす影響を定量的に明らかにした。さらに、石英ウールを充填した条件下では、繊維層フィルター効果によって、分子量およそ 500 以上の化合物が石英ウール表面上に捕集されるため、ある程度の気相重合が進むと、石英ウール表面上に捕集され、気相での重質化が進行しなくなることから、固体表面を利用した不均一熱分解反応ではコーク収率が低下することが示唆された。また、反応温度のみならず、

反応場に充填する物の材質や充填率を変えることで、熱分解反応での生成物分布を制御できる可能性も示唆された。

附章(第 3 章の素反応モデルにおける詳細な情報)

Table S1. Reaction Mechanism

Table S2. Species Involved in the Mechanism of Benzene Pyrolysis

Table S3. Thermodynamic Data

Table S1. Reaction Mechanism
 $k=AT^n\exp(-E_a/RT)$ A: cm³ mole⁻¹s⁻¹ Ea: kJ/mol

第3章で用いた、炭化水素熱分解の詳細化学反応モデルを構成する素反応を Table S1 に示す。241 化学種を含む No. 1～902 の素反応は、既往の反応モデルで加味されている素反応である。なお、902 個の素反応のうち 798 個の素反応は可逆反応であり、反応物と生成物の間を‘=’で示す。また、残り 104 個の不可逆反応の反応物と生成物の間を‘>’で示す。本モデル中のほとんどの反応式は、Arrhenius の式を基本としており、Arrhenius の式に基づいたパラメーターを各反応について Table S1 に示す。なお、一部の第三体の関与する反応については、反応速度の圧力依存性を考慮する式(Troe の式)に基づいた反応式を仮定しており、Table S1 中の‘LOW’および‘TROE’に続くパラメーターは、Troe の式中のパラメーターを示す。1 段目の 3 つのパラメーターは高圧限界速度定数 A_∞ 、 β_∞ 、 $E_{a\infty}$ を、2 段目の 3 つのパラメーターは低圧限界速度定数 A_0 、 β_0 、 E_{a0} を、3 段目の 4 パラメーターは a 、 T^{***} 、 T^* 、 T^{**} を示す。なお、Troe の式は(1)式のように表され、(1)式により圧力依存性を評価する。(1)式中の k_∞ は高圧限界速度定数を、 X は(2)式に示すように、圧力を漸下圧 $[M]_c (=k_\infty/k_0)$ で規格化した換算圧力を、 F は(3)～(7)式より算出される値を各々示し、上記 4 パラメーターは(7)式に適用される。(参考 : http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nu2006/input_chemkin.html)

$$k = k_\infty \left(\frac{X}{1 + X} \right)^F \quad (1)$$

$$X = \frac{[M]}{[M]_c} \quad (2)$$

$$\log_{10} F = \frac{\log_{10} F_{\text{cent}}}{1 + \left[\frac{\log_{10} X + c}{N - d(\log_{10} X + c)} \right]^2} \quad (3)$$

$$c = -0.4 - 0.67 \log_{10} F_{\text{cent}} \quad (4)$$

$$N = 0.75 - 1.27 \log_{10} F_{\text{cent}} \quad (5)$$

$$d = 0.14 \quad (6)$$

$$F_{\text{cent}} = (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + \alpha \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (7)$$

一方、No. 903～923 の反応は、第3章にて報告した研究で新たに追加した反応である。なお、No. 903～921 は素反応かつ可逆反応である一方で、No. 922 および 923 はコーク生成を表現した総括反応でありかつ不可逆反応である。また、本研究で新たに追加した反応は全て、Arrhenius の式を基本とした反応と仮定した。さらに、No. 903～921 のパラメーターは、類似反応のパラメーターと同じ値と仮定した。一方、No. 922 および 923 については、頻度因子は第3章でフィッティングにより算出した値を用い、活性化エネルギーは第2章で、実験データからパラメーターフィッティングにより算出した値を用いた。

**** 1. H2 REACTIONS					A	n	Ea		

1.	H	+H	+M(1)	=H2	+M(1)	0.100E+19	-1.0	0.0	!Miller&Melius1992
2.	H2	+H	+H	=H2	+H2	9.200E+16	-0.6	0.0	!Miller&Melius1992

**** 2. C1 REACTIONS					A	n	Ea		

3.	CH	+H	=C	+H2		1.500E+14	0.0	0.000	!Miller&Melius1992
4.	CH	+H2	=3CH2	+H		1.107E+08	1.79	6.990	!Wang&Frenklach1997
5.	CH	+H2	=CH3			3.190E+25	-4.99	11.34	!Richter&Howard2002
6.	3CH2	+H	+M(2)	=CH3	+M(2)	2.500E+16	-0.8	0.000	!Wang&Frenklach1997
LOW		3.200E+27	-3.140	5.150					
TROE	0.6800	78.0	1995.0	5590.0					
7.	3CH2	+H2	=CH3	+H		0.500E+06	2.0	30.250	!Wang&Frenklach1997
8.	3CH2	+C	=C2H	+H		0.500E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
9.	3CH2	+CH	=C2H2	+H		0.400E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
10.	3CH2	+CH	=C2H	+H	+H	5.490E+22	-2.41	48.20	!Westmoreland1986
11.	3CH2	+CH	=C2H3			3.090E+14	-1.98	2.59	!Westmoreland1986
12.	3CH2	+3CH2	=C2H3	+H		7.120E+21	-3.9	10.29	!Westmoreland1986

13.	3CH2	+3CH2	=C2H4			1.110E+20	-3.43	8.66	!Westmoreland1986
14.	3CH2	+3CH2	=C2H2	+H2		3.200E+13	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
15.	1CH2	+H	=CH	+H2		0.300E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
16.	1CH2	+H	=3CH2	+H		2.000E+14	0.0	0.0	!Miller&Melius1992
17.	1CH2	+H2	=CH3	+H		0.700E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
18.	1CH2	+1CH2	=C2H2	+H2		3.010E+13	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995
19.	1CH2	+1CH2	=C2H3	+H		2.000E+13	0.0	0.0	!Frank&Just1984
20.	CH3	+H	+M(2)	=CH4	+M(2)	1.270E+16	-0.630	1.60	!Wang&Frenklach1997
LOW		2.477E+33	-4.760					10.21	
TROE	0.7830		74.0	2941.0				6964.0	
21.	CH3	+C	=C2H2	+H		0.500E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
22.	CH3	+CH	=C2H3	+H		0.300E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
23.	CH3	+3CH2	=C2H4	+H		0.400E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
24.	CH3	+3CH2	=C2H5			2.530E+20	-3.49	8.49	!Westmoreland1986
25.	CH3	+1CH2	=C2H4	+H		0.120E+14	0.0	-2.380	!Wang&Frenklach1997
26.	CH3	+1CH2	=C2H5			1.111E+19	-3.20	7.45	!Westmoreland1986
27.	CH3	+CH3	+M(2)	=C2H6	+M(2)	2.120E+16	-0.97	2.59	!Wang&Frenklach1997
LOW		1.770E+50	-9.670					26.03	
TROE	0.5325		151.0	1038.0				4970.0	
28.	CH3	+CH3	=C2H4	+H2		1.000E+16	0.0	134.02	!Warnatz1984
29.	CH3	+CH3	=C2H5	+H		4.990E+12	0.1	44.350	!Wang&Frenklach1997
30.	CH4	+H	=CH3	+H2		0.660E+09	1.62	45.360	!Wang&Frenklach1997
31.	CH4	+CH	=C2H4	+H		0.600E+14	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
32.	CH4	+3CH2	=CH3	+CH3		0.246E+07	2.0	34.600	!Wang&Frenklach1997
33.	CH4	+1CH2	=CH3	+CH3		0.160E+14	0.0	-2.380	!Wang&Frenklach1997
34.	CH4	+CH3	=C2H6	+H		8.000E+13	0.0	167.37	!Tabayashi&Bauer1979
35.	CH4	+CH3	=C2H5	+H2		1.000E+13	0.0	96.24	!Tabayashi&Bauer1979

**** 3. C2 REACTIONS									

						A	n	Ea	
36.	C2	+H2	=C2H	+H		4.000E+05	2.4	4.18	!Miller&Melius1992
37.	C2H	+M(1)	=C2	+H	+M(1)	4.680E+16	0.0	518.84	!Colket1986
38.	C2H	+H	+M(2)	=C2H2	+M(2)	1.000E+17	-1.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
LOW		3.750E+33	-4.800					7.95	
TROE	0.6464		132.0	1315.0				5566.0	
39.	C2H	+H2	=C2H2	+H		4.900E+05	2.5	2.34	!Wang&Frenklach1997
40.	C2H	+1CH2	=CH	+C2H2		1.810E+13	0.0	0.0	!Tsang1986
41.	C2H	+3CH2	=CH	+C2H2		1.810E+13	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995
42.	C2H	+CH3	=C3H3	+H		2.410E+13	0.0	0.0	!Tsang1986
43.	C2H	+CH3	=PC3H4			8.070E+49	-11.305	183.27	!Richter&Howard2002
44.	C2H	+CH4	=C2H2	+CH3		1.810E+12	0.0	2.09	!Tsang1986
45.	C2H	+C2H	=C4H2			1.800E+13	0.0	0.0	!Fournet1999
46.	C2H	+C2H	=C2H2	+C2		1.810E+12	0.0	0.0	!Tsang1986
47.	C2H2	+H	+M(2)	=C2H3	+M(2)	0.560E+13	0.0	10.04	!Wang&Frenklach1997
LOW		3.800E+40	-7.270					30.21	
TROE	0.7507		98.5	1302.0				4167.0	
48.	C2H2	+H2	=C2H4			1.410E+41	-9.06	213.945	!Richter&Howard2002
49.	C2H2	+CH	=C3H2	+H		3.000E+13	0.0	0.0	!Warnatz1983
50.	C2H2	+3CH2	=C3H3	+H		1.200E+13	0.0	27.70	!Böhlund1986
51.	C2H2	+1CH2	=C3H3	+H		2.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
52.	C2H2	+1CH2	=3CH2	+C2H2		4.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992
53.	C2H2	+1CH2	=CYC3H4			1.660E+38	-8.65	25.48	!Richter&Howard2002
54.	C2H2	+1CH2	=AC3H4			7.460E+39	-8.78	26.57	!Richter&Howard2002
55.	C2H2	+1CH2	=PC3H4			2.620E+40	-8.86	26.82	!Richter&Howard2002
56.	C2H2	+CH3	=AC3H4	+H		2.870E+21	-2.74	103.77	!Dean&Westmoreland1987
57.	C2H2	+CH3	=PC3H4	+H		1.000E+13	-0.53	56.07	!Dean&Westmoreland1987
58.	C2H2	+CH3	=AC3H5			1.400E+04	2.21	69.04	!Diaul1994
59.	C2H2	+C2H	=C4H2	+H		9.600E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
60.	C2H2	+C2H	=N-C4H3			1.300E+30	-6.12	10.5	!Wang&Frenklach1997
61.	C2H2	+C2H	=I-C4H3			1.600E+34	-7.28	20.21	!Wang&Frenklach1997
62.	C2H2	+C2H2	=C4H2	+H2		1.500E+13	0.0	178.67	!Fournet1999
63.	C2H2	+C2H2	=C4H4			5.500E+12	0.0	154.65	!Duran1989
64.	C2H3	+H	+M(2)	=C2H4	+M(2)	0.608E+13	0.27	1.170	!Wang&Frenklach1997
LOW		1.400E+30	-3.860					13.89	
TROE	0.782		207.5	2663.0				6095.0	
65.	C2H3	+H	=C2H2	+H2		3.000E+13	0.0	0.000	!Wang&Frenklach1997
66.	C2H3	+CH	=3CH2	+C2H2		5.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992
67.	C2H3	+1CH2	=CH3	+C2H2		1.810E+13	0.0	0.0	!Tsang1986
68.	C2H3	+3CH2	=C2H2	+CH3		1.810E+13	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995
69.	C2H3	+3CH2	=AC3H4	+H		3.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992
70.	C2H3	+CH3	=AC3H5	+H		7.200E+13	0.0	0.0	!Fahr1999
71.	C2H3	+CH3	=C2H2	+CH4		3.920E+11	0.0	0.0	!Tsang1986
72.	C2H3	+CH3	=C3H6			2.500E+13	0.0	0.0	!Tsang1986
73.	C2H3	+C2H	=C2H2	+C2H2		3.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992
74.	C2H3	+C2H	=C4H4			2.120E+60	-13.45	115.27	!Richter&Howard2002
75.	C2H3	+C2H	=N-C4H3	+H		1.800E+13	0.0	0.0	!Tsang1986
76.	C2H3	+C2H2	=C4H4	+H		4.600E+16	-1.25	35.15	!Wang&Frenklach1994
77.	C2H3	+C2H2	=N-C4H5			2.400E+31	-6.95	23.43	!Wang&Frenklach1994

78.	C2H3	+C2H2	=I-C4H5		1.000E+37	-8.77	41.01	!Wang&Frenklach1994	
79.	C2H3	+C2H3	=C2H2	+C2H4	1.440E+13	0.0	0.0	!Fahr1991	
80.	C2H3	+C2H3	=C4H6		1.500E+52	-11.97	67.37	!Wang&Frenklach1997	
81.	C2H3	+C2H3	=I-C4H5	+H	7.200E+28	-4.49	59.83	!Wang&Frenklach1997	
82.	C2H3	+C2H3	=N-C4H5	+H	4.600E+24	-3.38	61.51	!Wang&Frenklach1997	
83.	C2H4	+M(2)	=C2H2	+H2	0.800E+13	0.44	371.43	!Wang&Frenklach1997	
LOW		7.000E+50	-9.310	417.83					
TROE	0.7345	180.0	1035.0	5417.0					
84.	C2H4	+H	+M(2)	=C2H5	+M(2)	1.080E+12	0.454	7.62	!Wang&Frenklach1997
LOW		1.200E+42	-7.620	29.16					
TROE	0.9753	210.0	987.0	4374.0					
85.	C2H4	+H	=C2H3	+H2	1.330E+06	2.53	51.21	!Wang&Frenklach1997	
86.	C2H4	+CH	=AC3H4	+H	1.750E+15	-0.38	0.42	!Richter&Howard2002	
87.	C2H4	+CH	=AC3H5		1.670E+34	-7.60	15.44	!Richter&Howard2002	
88.	C2H4	+1CH2	=C3H6		9.030E+13	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995	
89.	C2H4	+3CH2	=AC3H5	+H	3.190E+12	0.0	22.11	!Zhang&Mckinnon1995	
90.	C2H4	+CH3	=C2H3	+CH4	0.227E+06	2.0	38.49	!Wang&Frenklach1997	
91.	C2H4	+C2H	=C4H4	+H	1.200E+13	0.0	0.0	!Tsang1986	
92.	C2H4	+C2H3	=C4H6	+H	7.400E+14	-0.66	35.23	!Wang&Frenklach1997	
93.	C2H4	+C2H3	=I-C4H7		2.110E+22	-4.70	4.980	!Richter&Howard2002	
94.	C2H4	+C2H4	=C2H3	+C2H5	4.820E+14	0.0	299.33	!Tsang1986	
95.	C2H5	+H	+M(2)	=C2H6	+M(2)	0.521E+18	-0.99	6.610	!Wang&Frenklach1997
LOW		1.990E+41	-7.08	27.97					
TROE	0.8422	125.0	2219.0	6882.0					
96.	C2H5	+H	=C2H4	+H2	0.200E+13	0.0	0.00	!Wang&Frenklach1997	
97.	C2H5	+1CH2	=C2H4	+CH3	9.030E+12	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995	
98.	C2H5	+1CH2	=C3H6	+H	9.030E+12	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995	
99.	C2H5	+3CH2	=C2H4	+CH3	1.810E+13	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995	
100.	C2H5	+CH3	=C2H4	+CH4	1.950E+13	-0.5	0.0	!Tsang1986	
101.	C2H5	+CH3	=C3H8		3.370E+13	0.0	0.0	!Baulch1994	
102.	C2H5	+C2H	=C3H3	+CH3	1.810E+13	0.0	0.0	!Tsang1986	
103.	C2H5	+C2H	=C2H4	+C2H2	1.810E+12	0.0	0.0	!Tsang1986	
104.	C2H5	+C2H3	=C2H6	+C2H2	4.820E+11	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995	
105.	C2H5	+C2H3	=C4H8		1.500E+13	0.0	0.0	!Tsang1986	
106.	C2H5	+C2H5	=C2H6	+C2H4	1.390E+12	0.0	0.0	!Zhang&Mckinnon1995	
107.	C2H6	+H	=C2H5	+H2	1.150E+08	1.9	31.51	!Wang&Frenklach1997	
108.	C2H6	+1CH2	=C2H5	+CH3	0.400E+14	0.0	-2.30	!Wang&Frenklach1997	
109.	C2H6	+CH3	=C2H5	+CH4	0.614E+07	1.74	43.72	!Wang&Frenklach1997	
110.	C2H6	+C2H	=C2H5	+C2H2	3.600E+12	0.0	0.0	!Tsang1986	
111.	C2H6	+C2H3	=C2H5	+C2H4	1.500E+13	0.0	41.8	!Hidaka1985	

**** 4. C3 REACTIONS					A	n	Ea		

112.	C3H2	+CH	=C4H2	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
113.	C3H2	+3CH2	=N-C4H3	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
114.	C3H2	+CH3	=C4H4	+H	5.000E+12	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
115.	C3H2	+C3H2	=C4H2	+C2H2	2.000E+13	0.0	355.66	!Kern1991	
116.	C3H2	+C3H2	=C6H2	+H2	2.000E+13	0.0	355.66	!Kern1991	
117.	C3H3	=C3H2	+H		5.200E+12	0.0	328.24	!Scherer2000	
118.	C3H3	+H	+M(2)	=AC3H4	+M(2)	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		1.400E+31	-5.0	-25.11					
TROE	0.500	2000.0	10.0	10000.0					
119.	C3H3	+H	+M(2)	=PC3H4	+M(2)	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		1.400E+31	-5.0	-25.11					
TROE	0.500	2000.0	10.0	10000.0					
120.	C3H3	+H	=C3H2	+H2	5.000E+13	0.0	4.18	!Miller&Melius1992	
121.	C3H3	+CH	=N-C4H3	+H	7.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992	
122.	C3H3	+CH	=I-C4H3	+H	7.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992	
123.	C3H3	+3CH2	=C4H4	+H	2.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
124.	C3H3	+CH3	+M(2)	=C4H612	+M(2)	1.500E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		2.600E+58	-11.94	40.88					
TROE	0.175	1340.0	60000.0	9769.0					
125.	C3H3	+C2H3	=C5H5	+H	9.630E+40	-7.8	120.59	!Marinov1996	
126.	C3H3	+C3H3	=C6H5	+H	3.000E+12	0.0	0.0	!Marinov1996	
127.	AC3H4	=PC3H4			2.500E+12	0.0	246.87	!Hidaka1989	
128.	AC3H4	+H	=C3H3	+H2	1.150E+08	1.9	31.51	!Wang&Frenklach1997	
129.	AC3H4	+CH3	=C3H3	+CH4	1.000E+12	0.0	33.47	!Hidaka1992	
130.	AC3H4	+C2H	=C2H2	+C3H3	1.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
131.	AC3H4	+C3H3	=C6H6	+H	1.400E+12	0.0	41.84	!Hidaka1989	
132.	AC3H4	+AC3H4	=AC3H5	+C3H3	5.000E+14	0.0	270.9	!Dagaut1990	
133.	PC3H4	+H	=C3H3	+H2	1.150E+08	1.9	31.51	!Wang&Frenklach1997	
134.	PC3H4	+H	+M(2)	=TC3H5	+M(2)	6.500E+12	0.0	8.37	!Wagner1972
LOW		8.450E+39	-7.27	27.52	!Marinov1996				
TROE	0.5	1E+30	1E+30						
135.	PC3H4	+CH3	=C3H3	+CH4	1.000E+12	0.0	33.47	!Hidaka1992	
136.	PC3H4	+C2H	=C2H2	+C3H3	1.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
137.	PC3H4	+C2H3	=C3H3	+C2H4	2.200E+00	3.5	19.6	!Ziegler2005	
138.	PC3H4	+C2H5	=C3H3	+C2H6	2.200E+00	3.5	27.6	!Ziegler2005	
139.	CYC3H4	=AC3H4			1.510E+14	0.0	210.88	!Karnil1988	
140.	CYC3H4	=PC3H4			7.080E+13	0.0	182.85	!Karnil1988	

141.	AC3H4	+H	+M(2)	=AC3H5	+M(2)	1.200E+11	0.69	12.58	!Tsang1991
LOW		5.560E+33	-5.0	18.61	!Marinov1996				
TROE	0.5	1E+30	1E+30						
142.	AC3H4	+H	+M(2)	=TC3H5	+M(2)	8.490E+12	0.0	8.37	!Wagner1972
LOW		1.110E+34	-5.0	18.61	!Marinov1996				
TROE	0.5	1E+30	1E+30						
143.	AC3H5	+H	=AC3H4	+H2		1.000E+13	0.0	0.0	!Westbrook&Pitz1984
144.	AC3H5	+1CH2	=C4H6	+H		3.010E+13	0.0	0.0	!Tsang1991
145.	AC3H5	+CH3	=AC3H4	+CH4		3.010E+12	-0.32	0.55	!Tsang1991
146.	AC3H5	+C2H	=C3H3	+C2H3		2.000E+01	0.0	0.0	!Tsang1991
147.	AC3H5	+C2H	=AC3H4	+C2H2		1.500E-01	0.0	0.0	!Tsang1991
148.	AC3H5	+C2H	=C5H6			4.820E+13	0.0	0.0	!Tsang1991
149.	AC3H5	+C2H2	=L-C5H7			3.190E+10	0.0	29.10	!Tsang1991
150.	AC3H5	+C2H3	=AC3H4	+C2H4		2.410E+12	0.0	0.0	!Tsang1991
151.	AC3H5	+C2H3	=C3H6	+C2H2		4.820E+12	0.0	0.0	!Tsang1991
152.	AC3H5	+C2H3	=C5H6	+H	+H	1.590E+65	-14.00	256.34	!Marinov1996
153.	AC3H5	+C2H4	=C5H8	+H		6.030E+09	0.0	48.06	!Tsang1991
154.	AC3H5	+C2H5	=AC3H4	+C2H6		9.640E+11	0.0	-0.55	!Tsang1991
155.	AC3H5	+C2H5	=C3H6	+C2H4		2.590E+12	0.0	-0.55	!Tsang1991
156.	AC3H5	+AC3H5	=AC3H4	+C3H6		8.430E+10	0.0	-1.10	!Tsang1991
157.	AC3H5	+C3H3	=C6H6	+H	+H	5.600E+20	-2.54	7.1	!Ziegler2005
158.	SC3H5	=PC3H4	+H			1.400E+13	0.0	146.3	!Heyberger2002
159.	SC3H5	=AC3H5				5.000E+13	0.0	154.7	!Weissman1989
160.	SC3H5	+H	=C3H6			1.000E+14	0.0	0.0	!Allara1980
161.	SC3H5	+CH3	=AC3H4	+CH4		1.000E+11	0.0	0.0	!Ziegler2005
162.	SC3H5	+C2H3	=AC3H4	+C2H4		1.000E+11	0.0	0.0	!Ziegler2005
163.	SC3H5	+C2H5	=AC3H4	+C2H6		1.000E+11	0.0	0.0	!Ziegler2005
164.	SC3H5	=C2H2	+CH3			1.300E+13	0.0	139.75	!Dean1985
165.	SC3H5	+H	=PC3H4	+H2		2.000E+13	0.0	0.0	!Marinov1996
166.	SC3H5	+H	=AC3H5	+H		1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
167.	TC3H5	+H	=PC3H4	+H2		4.000E+13	0.0	0.0	!Marinov1996
168.	TC3H5	+H	=AC3H5	+H		1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
169.	AC3H5	+H	=C3H6			2.000E+14	0.0	0.0	!Tsang1991
170.	TC3H5	+H	=C3H6			1.000E+14	0.0	0.0	!Allara1980
171.	TC3H5	+H	=AC3H4	+H2		3.300E+12	0.0	0.0	!Dagaut1991
172.	TC3H5	+CH3	=AC3H4	+CH4		1.000E+11	0.0	0.0	!Dagaut1991
173.	TC3H5	+C2H3	=AC3H4	+C2H4		1.000E+12	0.0	0.0	!Leung&Lindstedt1995
174.	TC3H5	+C2H5	=AC3H4	+C2H6		1.000E+12	0.0	0.0	!Leung&Lindstedt1995
175.	C3H6	=C2H2	+CH4			1.800E+12	0.0	292.7	!Hidaka1992
176.	C3H6	=PC3H4	+H2			2.000E+13	0.0	334.74	!Hidaka1992
177.	C3H6	+H	+M(2)	=I-C3H7	+M(2)	5.700E+09	1.16	3.66	!Seakins1993
LOW		1.640E+54	-11.1	39.18					
TROE	1.000	1E-15	260.0	3000.0					
178.	C3H6	+H	=CH3	+C2H4		3.400E+13	0.0	14.64	!Hidaka1992
179.	C3H6	+H	=AC3H5	+H2		6.000E+12	0.0	6.28	!Rao&Skinner1989
180.	C3H6	+H	=TC3H5	+H2		1.300E+15	0.0	95.40	!Hidaka1992
181.	C3H6	+H	=SC3H5	+H2		2.500E+15	0.0	95.40	!Hidaka1992
182.	C3H6	+1CH2	=AC3H5	+CH3		7.230E+11	0.0	25.91	!Tsang1991
183.	C3H6	+CH3	=AC3H5	+CH4		2.210E+00	3.5	23.75	!Tsang1991
184.	C3H6	+CH3	=TC3H5	+CH4		1.100E+11	0.0	46.44	!Hidaka1992
185.	C3H6	+CH3	=SC3H5	+CH4		2.100E+11	0.0	46.44	!Hidaka1992
186.	C3H6	+C2H	=PC3H4	+C2H3		1.210E+13	0.0	0.0	!Tsang1991
187.	C3H6	+C2H3	=SC3H5	+C2H4		1.300E+00	3.5	45.6	!Tsang1991
188.	C3H6	+C2H3	=AC3H5	+C2H4		2.200E+00	3.5	19.6	!Tsang1991
189.	C3H6	+C2H3	=TC3H5	+C2H4		0.800E+00	3.5	40.5	!Tsang1991
190.	C3H6	+C2H3	=C4H6	+CH3		7.230E+11	0.0	20.96	!Tsang1991
191.	C3H6	+C2H5	=AC3H5	+C2H6		2.230E+00	3.5	27.77	!Tsang1991
192.	C3H6	+C3H6	=AC3H5	+I-C3H7		2.530E+14	0.0	231.0	!Tsang1991
193.	C3H6	+C3H6	=AC3H5	+N-C3H7		4.880E+13	0.0	219.0	!Tsang1991
194.	C3H6	+C3H6	=1-C6H12			1.270E+02	2.5	154.0	!Tsang1991
195.	C3H6	+C3H6	=4mlpent			1.686E+03	2.1	150.0	!Tsang1991
196.	N-C3H7	=I-C3H7				2.000E+10	1.0	161.3	!Ziegler2005
197.	N-C3H7	=C3H6	+H			1.260E+13	0.0	161.0	!Dean1985
198.	N-C3H7	=C2H4	+CH3			1.210E+13	0.0	126.0	!Tsang1988
199.	N-C3H7	+H	=C2H5	+CH3		1.000E+14	0.0	0.0	!Tsang1988
200.	N-C3H7	+H	=C3H6	+H2		1.810E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
201.	N-C3H7	+H	=C3H8			1.000E+14	0.0	0.0	!Allara1980
202.	N-C3H7	+3CH2	=C2H5	+C2H4		1.810E+13	0.0	0.0	!Tsang19880
203.	N-C3H7	+3CH2	=C3H6	+CH3		1.810E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
204.	N-C3H7	+CH3	=C3H6	+CH4		1.140E+13	-0.32	0.0	!Tsang1988
205.	N-C3H7	+C2H	=C3H6	+C2H2		6.030E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
206.	N-C3H7	+C2H	=C3H3	+C2H5		1.210E+13	0.0	0.0	!Tsang1988
207.	N-C3H7	+C2H3	=C3H6	+C2H4		1.210E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
208.	N-C3H7	+C2H3	=C3H8	+C2H2		1.210E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
209.	N-C3H7	+C2H5	=C3H8	+C2H4		1.150E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
210.	N-C3H7	+C2H5	=C3H6	+C2H6		1.450E+12	0.0	0.0	!Tsang1988
211.	N-C3H7	+C2H6	=C3H8	+C2H5		2.530E-01	3.82	37.83	!Tsang1988
212.	N-C3H7	+AC3H5	=AC3H4	+C3H8		7.230E+11	0.0	-0.55	!Tsang1991
213.	N-C3H7	+C3H6	=C3H8	+AC3H5		2.230E+00	3.5	27.77	!Tsang1991
214.	N-C3H7	+N-C3H7	=C3H8	+C3H6		1.690E+12	0.0	0.0	!Tsang1988

215.	I-C3H7	=C2H4	+CH3		1.000E+12	0.0	145.0	!Konar1968	
216.	I-C3H7	+H	=C3H6	+H2	3.610E+12	0.0	0.0	!Tsang1988	
217.	I-C3H7	+H	=C3H8		2.000E+13	0.0	0.0	!Warnatz1984	
218.	I-C3H7	+H	=C2H5	+CH3	5.000E+13	0.0	0.0	!Tsang1988	
219.	I-C3H7	+CH3	=C3H6	+CH4	9.410E+10	0.68	0.0	!Tsang1988	
220.	I-C3H7	+C2H	=C3H6	+C2H2	3.610E+12	0.0	0.0	!Tsang1988	
221.	I-C3H7	+C2H2	=C4H6	+CH3	2.770E+10	0.0	27.21	!Tsang1988	
222.	I-C3H7	+C2H3	=C3H6	+C2H4	1.520E+14	-0.7	0.0	!Tsang1988	
223.	I-C3H7	+C2H3	=C3H8	+C2H2	1.520E+14	-0.70	0.0	!Tsang1988	
224.	I-C3H7	+C2H5	=C3H6	+C2H6	2.300E+13	-0.35	0.0	!Tsang1988	
225.	I-C3H7	+C2H5	=C3H8	+C2H4	1.840E+13	-0.35	0.0	!Tsang1988	
226.	I-C3H7	+C2H6	=C3H8	+C2H5	8.440E-01	4.2	36.47	!Tsang1988	
227.	I-C3H7	+AC3H5	=C3H8	+AC3H4	4.580E+12	-0.35	-0.55	!Tsang1991	
228.	I-C3H7	+C3H6	=C3H8	+AC3H5	6.620E-02	4.00	33.77	!Tsang1991	
229.	I-C3H7	+N-C3H7	=C3H8	+C3H6	5.130E+13	-0.35	0.0	!Tsang1988	
230.	I-C3H7	+I-C3H7	=C3H8	+C3H6	2.110E+14	-0.70	0.0	!Tsang1988	
231.	C3H8	+H	=N-C3H7	+H2	1.330E+06	2.54	28.27	!Tsang1988	
232.	C3H8	+H	=I-C3H7	+H2	1.300E+06	2.40	18.71	!Tsang1988	
233.	C3H8	+CH3	=N-C3H7	+CH4	9.040E-01	3.65	29.93	!Tsang1988	
234.	C3H8	+CH3	=I-C3H7	+CH4	1.510E+00	3.46	22.93	!Tsang1988	
235.	C3H8	+N-C3H7	=C3H8	+I-C3H7	8.440E-04	4.00	19.77	!Tsang1988	

****	5. C4 REACTIONS				A	n	Ea		

236.	C4H	+H	+M(2)	=C4H2	+M(2)	1.000E+17	-1.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		3.750E+33	-4.80	7.95					
TROE	0.6464	132.0	1315.0	5566.0					
237.	C4H	+H2	=C4H2	+H	4.900E+05	2.5	2.34	!Wang&Frenklach1997	
238.	C4H	+C2H2	=C6H2	+H	9.600E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
239.	C4H2	+C2H	=C4H	+C2H2	2.000E+13	0.0	0.0	!Frenklach&Warnatz1987	
240.	C4H2	+C2H	=C6H2	+H	9.600E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
241.	C4H2	+C2H	=C6H3		1.300E+30	-6.12	10.5	!Wang&Frenklach1997	
242.	C4H2	+C4H	=C8H2	+H	1.200E+14	0.0	0.0	!Kern1991	
243.	C4H2	+C4H2	=C8H2	+H2	1.510E+13	0.0	178.67	!Kern1991	
244.	N-C4H3	=I-C4H3			1.000E+51	-12.45	213.39	!Wang&Frenklach1997	
245.	N-C4H3	+M(2)	=C4H2	+H	+M(2)	1.000E+14	0.0	150.63	!Miller&Melius1992
LOW		1.000E+14	0.0	125.53					
TROE	0.5	1E+30	1E+30						
246.	N-C4H3	+H	=I-C4H3	+H	9.200E+11	0.63	12.51	!Wang&Frenklach1997	
247.	N-C4H3	+H	=C2H2	+C2H2	1.300E+20	-1.85	12.39	!Wang&Frenklach1997	
248.	N-C4H3	+H	=C4H4		1.100E+42	-9.65	29.29	!Wang&Frenklach1997	
249.	N-C4H3	+H	=C4H2	+H2	1.500E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
250.	N-C4H3	+C2H2	=L-C6H4	+H	1.800E+19	-1.95	55.23	!Wang&Frenklach1997	
251.	N-C4H3	+C2H2	=N-C6H5		4.100E+33	-7.12	57.32	!Wang&Frenklach1997	
252.	N-C4H3	+C2H2	=C6H5		9.800E+68	-17.58	110.88	!Wang&Frenklach1997	
253.	N-C4H3	+C2H2	=C-C6H4	+H	3.500E+41	-8.63	96.24	!Wang&Frenklach1997	
254.	N-C4H3	+C4H2	=A1C2H-		9.800E+68	-17.58	110.88	!Wang&Frenklach1997	
255.	I-C4H3	+M(2)	=C4H2	+H	+M(2)	1.000E+14	0.0	230.13	!Miller&Melius1992
LOW		2.000E+15	0.0	200.84					
TROE	0.5	1E+30	1E+30						
256.	I-C4H3	+H	=C2H2	+C2H2	3.700E+22	-2.50	21.51	!Wang&Frenklach1997	
257.	I-C4H3	+H	=C4H4		5.300E+46	-10.68	38.79	!Wang&Frenklach1997	
258.	I-C4H3	+H	=C4H2	+H2	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
259.	I-C4H3	+H2	=C2H2	+C2H3	5.010E+10	0.0	83.68	!Colket1986	
260.	I-C4H3	+3CH2	=AC3H4	+C2H	2.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992	
261.	I-C4H3	+CH3	=C5H6		1.000E+12	0.0	0.0	!Ziegler2005	
262.	I-C4H3	+C2H3	=C6H5	+H	6.000E+12	0.0	0.0	!Pope&Miller2000	
263.	C4H4	=C4H2	+H2		1.260E+15	0.0	396.24	!Braun-Unkthoff1989	
264.	C4H4	+H	=N-C4H5		1.100E+50	-11.94	56.07	!Wang&Frenklach1997	
265.	C4H4	+H	=I-C4H5		2.100E+52	-12.44	64.86	!Wang&Frenklach1997	
266.	C4H4	+H	=N-C4H3	+H2	6.650E+05	2.53	51.21	!Wang&Frenklach1997	
267.	C4H4	+H	=I-C4H3	+H2	3.330E+05	2.53	38.66	!Wang&Frenklach1997	
268.	C4H4	+CH3	=I-C4H3	+CH4	6.300E+11	0.0	66.9	!Ziegler2005	
269.	C4H4	+CH3	=N-C4H3	+CH4	6.300E+11	0.0	77.3	!Ziegler2005	
270.	C4H4	+C2H	=I-C4H3	+C2H2	4.000E+13	0.0	0.0	!Fournet1999	
271.	C4H4	+C2H	=N-C4H3	+C2H2	4.000E+13	0.0	0.0	!Kiefer1985	
272.	C4H4	+C2H	=C4H2	+C2H3	1.000E+13	0.0	0.0	!Kiefer1985	
273.	C4H4	+C2H2	=C6H5	+H	1.000E+09	0.0	126.00	!Benson1992	
274.	C4H4	+C2H2	=C6H6		4.470E+11	0.0	126.00	!Chanmugathas1986	
275.	C4H4	+C2H3	=L-C6H6	+H	1.900E+17	-1.32	44.35	!Wang&Frenklach1997	
276.	C4H4	+C2H3	=N-C4H3	+C2H4	5.000E+11	0.0	68.20	!Colket1986	
277.	C4H4	+C2H3	=I-C4H3	+C2H4	5.000E+11	0.0	68.20	!Colket1986	
278.	C4H4	+C3H3	=N-C4H3	+AC3H4	1.000E+13	0.0	94.1	!Ziegler2005	
279.	C4H4	+C3H3	=I-C4H3	+AC3H4	1.000E+13	0.0	81.5	!Ziegler2005	
280.	C4H4	+AC3H5	=I-C4H3	+C3H6	1.000E+13	0.00	81.5	!Ziegler2005	
281.	C4H4	+C4H4	=A1C2H3		0.750E+14	0.0	159.00	!estimated/Lundgard&Heicklen1984	
282.	C4H4	+C4H4	=C8H8		4.370E+10	0.0	76.99	!Lundgard&Heicklen1984	
283.	N-C4H5	=I-C4H5			4.900E+66	-17.26	231.80	!Wang&Frenklach1994	
284.	N-C4H5	+H	=I-C4H5	+H	1.000E+34	-5.61	77.41	!Wang&Frenklach1997	
285.	N-C4H5	+H	=C4H4	+H2	1.500E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	

286.	N-C4H5	+C2H2	=N-C6H7	1.100E+14	-1.27	12.13	!Wang&Frenklach1994
287.	N-C4H5	+C2H2	=C-C6H7	5.000E+24	-5.46	19.25	!Wang&Frenklach1994
288.	N-C4H5	+C2H2	=L-C6H6 +H	5.800E+08	1.02	45.61	!Wang&Frenklach1994
289.	N-C4H5	+C2H2	=C6H6 +H	2.100E+15	-1.07	20.08	!Wang&Frenklach1994
290.	N-C4H5	+C2H3	=C6H6 +H2	2.800E-07	5.63	-7.91	!Westmoreland1989
291.	N-C4H5	+C2H3	=C6H813	5.500E+15	-1.67	6.15	!Westmoreland1989
292.	N-C4H5	+C2H3	=N-C6H7 +H	8.300E-28	11.89	20.9	!Westmoreland1989
293.	N-C4H5	+C2H3	=L-C6H8	2.900E+15	-0.78	4.2	!Westmoreland1989
294.	N-C4H5	+AC3H4	=C7H8 +H	2.000E+11	0.0	15.48	!Kern1988
295.	N-C4H5	+PC3H4	=C7H8 +H	3.160E+11	0.0	15.48	!Cole1984
296.	N-C4H5	+C4H2	=A1C2H +H	3.160E+11	0.0	7.53	!Cole1984
297.	N-C4H5	+C4H4	=A1C2H3 +H	3.160E+11	0.0	2.51	!Cole1984
298.	I-C4H5	+H	=C4H4 +H2	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
299.	I-C4H5	+H	=C3H3 +CH3	2.000E+13	0.0	8.37	!Wang&Frenklach1997
300.	I-C4H5	+H	=C4H52 +H	3.000E+13	0.0	0.0	!Marinov1996
301.	C4H52	+H	=C3H3 +CH3	1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
302.	C4H52	+C3H3	=C7H7 +H	3.000E+12	0.0	0.0	!Marinov1996
303.	C4H52	+C4H52	=ACH3CH2 +H	3.000E+12	0.0	0.0	!Marinov1996
304.	C4H512	=C4H4	+H	3.000E+13	0.0	188.29	!Hidaka1993
305.	N-C4H51	=I-C4H51		5.000E+12	0.0	156.3	!Belmekki2002
306.	N-C4H51	=C4H4	+H	3.000E+13	0.0	188.29	!Hidaka1993
307.	N-C4H51	=C2H	+C2H4	2.000E+14	0.0	238.50	!Hidaka1993
308.	I-C4H51	+M(2)	=C4H4 +H +M(2)	1.000E+13	0.0	204.8	!Marinov1996
LOW		2.000E+14	0.0	41.0			
TROE	0.5	1E+30	1E+30				
309.	I-C4H51	+H	=C3H3 +CH3	1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
310.	I-C4H51	+H	=C4H4 +H2	2.000E+13	0.0	0.0	!Miller&Melius1992
311.	I-C4H51	+C3H3	=C7H7 +H	3.000E+12	0.0	0.0	!Marinov1996
312.	I-C4H51	+I-C4H51	=ACH3CH2 +H	3.000E+12	0.0	0.0	!Marinov1996
313.	C4H6	=I-C4H5	+H	3.300E+45	-8.95	484.95	!Wang&Frenklach1997
314.	C4H6	=N-C4H5	+H	8.500E+54	-11.78	533.49	!Wang&Frenklach1997
315.	C4H6	=C2H4	+C2H2	6.400E+13	0.0	322.60	!Hidaka1996
316.	C4H6	=C4H4	+H2	2.520E+15	0.0	396.24	!Hidaka1996
317.	C4H6	+H	=N-C4H5 +H2	1.330E+06	2.53	51.21	!Wang&Frenklach1997
318.	C4H6	+H	=I-C4H5 +H2	6.650E+05	2.53	38.66	!Wang&Frenklach1997
319.	C4H6	+CH3	=N-C4H5 +CH4	4.000E+14	0.0	95.40	!Hidaka1993
320.	C4H6	+CH3	=I-C4H5 +CH4	2.000E+14	0.0	95.40	!Hidaka1993
321.	C4H6	+C2H2	=C6H814	2.300E+12	0.0	146.45	!Westmoreland1989
322.	C4H6	+C2H3	=N-C4H5 +C2H4	5.000E+14	0.0	95.40	!Hidaka1993
323.	C4H6	+C2H3	=I-C4H5 +C2H4	5.000E+14	0.0	82.8	!Ziegler2005
324.	C4H6	+C2H3	=L-C6H8 +H	1.000E+10	1.05	58.5	!Westmoreland1989
325.	C4H6	+C3H3	=N-C4H5 +AC3H4	1.000E+13	0.0	94.14	!Kern1988
326.	C4H6	+C3H3	=I-C4H5 +AC3H4	1.000E+13	0.0	94.14	!Kern1988
327.	C4H6	+AC3H5	=I-C4H5 +C3H6	1.000E+13	0.0	81.5	!Ziegler2005
328.	C4H6	+AC3H5	=N-C4H5 +C3H6	1.000E+13	0.0	94.1	!Ziegler2005
329.	C4H6	+C4H6	=C8H12	1.380E+11	0.0	112.26	!Rowley&Steiner1951
330.	C4H612	=C4H6		2.500E+13	0.0	263.60	!Hidaka1995
331.	C4H612	+H	=AC3H4 +CH3	6.000E+12	0.0	8.79	!Hidaka1993
332.	C4H612	+H	=C4H512 +H2	6.500E+13	0.0	39.33	!Hidaka1993
333.	C4H612	+H	=C4H6 +H	2.000E+13	0.0	16.74	!Wang&Frenklach1997
334.	C4H612	+H	=I-C4H5 +H2	1.700E+05	2.5	10.42	!Wang&Frenklach1997
335.	C4H612	+H	=C4H52 +H2	1.500E+07	2.0	25.1	!Marinov1996
336.	C4H612	+H	=I-C4H51 +H2	3.000E+07	2.0	27.2	!Marinov1996
337.	C4H612	+CH3	=I-C4H5 +CH4	2.200E+00	3.5	23.8	!Ziegler2005
338.	C4H612	+CH3	=C4H512 +CH4	1.000E+14	0.0	81.59	!Hidaka1993
339.	C4H612	+C2H3	=C4H512 +C2H4	7.500E+12	0.0	41.84	!Hidaka1993
340.	C4H612	+C2H5	=I-C4H5 +C2H6	2.200E+00	3.5	27.6	!Ziegler2005
341.	C4H612	+C3H3	=C4H512 +AC3H4	5.000E+12	0.0	81.59	!Hidaka1993
342.	C4H61	=C3H3	+CH3	3.000E+15	0.0	317.16	!Hidaka1996
343.	C4H61	=C4H612		2.500E+13	0.0	271.97	!Hidaka1996
344.	C4H61	=I-C4H51	+H	7.700E+14	0.0	367.4	!Belmekki2002
345.	C4H61	=N-C4H51	+H	9.100E+14	0.0	416.3	!Belmekki2002
346.	C4H61	+H	=AC3H4 +CH3	1.300E+05	2.5	4.18	!Hidaka1993
347.	C4H61	+H	=C2H5 +C2H2	6.500E+04	2.5	4.18	!Hidaka1993
348.	C4H61	+H	=I-C4H51 +H2	6.500E+13	0.0	39.33	!Hidaka1993
349.	C4H61	+H	=N-C4H51 +H2	6.500E+13	0.0	39.33	!Hidaka1993
350.	C4H61	+CH3	=I-C4H51 +CH4	1.000E+14	0.0	81.59	!Hidaka1993
351.	C4H61	+CH3	=N-C4H51 +CH4	1.000E+14	0.0	81.59	!Hidaka1993
352.	C4H61	+C2H3	=N-C4H51 +C2H4	1.500E+13	0.0	41.8	!Hidaka1993
353.	C4H61	+C3H3	=N-C4H51 +AC3H4	1.000E+13	0.0	81.59	!Hidaka1993
354.	C4H61	+C3H3	=I-C4H51 +PC3H4	4.000E+12	0.0	5.4	!Belmekki2002
355.	C4H61	+I-C4H3	=I-C4H51 +C4H4	2.000E+12	0.0	54.3	!Belmekki2002
356.	C4H62	=C4H6		3.000E+13	0.0	271.97	!Hidaka1993
357.	C4H62	=C4H612		3.000E+13	0.0	280.34	!Hidaka1993
358.	C4H62	=C4H52	+H	5.000E+14	0.0	365.28	!Dean1985
359.	C4H62	+H	=PC3H4 +CH3	2.600E+05	2.5	4.18	!Hidaka1993
360.	C4H62	+H	=C4H52 +H2	3.400E+05	2.5	10.5	!Belmekki2002
361.	C4H62	+CH3	=C4H52 +CH4	2.000E+14	0.0	81.59	!Hidaka1993
362.	C4H62	+C2H3	=C4H52 +C2H4	1.500E+13	0.0	41.8	!Hidaka1993
363.	C4H62	+C3H3	=C4H52 +AC3H4	1.000E+13	0.0	81.59	!Hidaka1993

364.	C4H62	+C3H3	=C4H52	+PC3H4	1.000E+13	0.0	58.5	!Belmekki2002
365.	C4H62	+I-C4H3	=C4H52	+C4H4	5.000E+12	0.0	58.5	!Belmekki2002
366.	N-C4H7	>C4H6	+H		1.800E+13	0.0	139.2	!Heyberger2002
367.	I-C4H7	=N-C4H7			2.500E+13	0.0	204.8	!Dente1983
368.	I-C4H7	>C4H6	+H		3.200E+13	0.0	200.6	!Weissman1989
369.	I-C4H7	+H	=C4H6	+H2	1.810E+12	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
370.	I-C4H7	+H	=C4H8		1.000E+14	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
371.	C4H8	=AC3H5	+CH3		1.100E+16	0.0	325.08	!Knyazev&Slagle2001
372.	C4H8	+H	=N-C4H7	+H2	1.300E+07	2.0	10.0	!Chevalier1990
373.	C4H8	+H	=I-C4H7	+H2	5.400E+04	2.5	-7.9	!Ziegler2005
374.	C4H8	+CH3	=N-C4H7	+CH4	3.000E+11	0.0	33.0	!Chevalier1990
375.	C4H8	+CH3	=I-C4H7	+CH4	1.000E+11	0.0	30.5	!Ziegler2005
376.	C4H8	+C2H3	=N-C4H7	+C2H4	3.000E+11	0.0	38.5	!Ziegler2005
377.	C4H8	+C2H3	=I-C4H7	+C2H4	4.400E+00	3.5	17.1	!Ziegler2005
378.	C4H8	+C2H5	=N-C4H7	+C2H6	4.000E+12	0.0	58.5	!Ziegler2005
379.	C4H8	+C2H5	=I-C4H7	+C2H6	4.400E+00	3.5	17.1	!Ziegler2005
380.	C4H8	+AC3H5	=N-C4H7	+C3H6	1.300E+13	0.0	98.2	!Dente1983
381.	C4H8	+AC3H5	=I-C4H7	+C3H6	8.000E+12	0.0	98.2	!Dente1983
382.	C4H8	+SC3H5	=N-C4H7	+C3H6	3.000E+11	0.0	38.5	!Ziegler2005
383.	C4H8	+SC3H5	=I-C4H7	+C3H6	4.400E+00	3.5	17.1	!Ziegler2005

**** 6. C5 REACTIONS					A	n	Ea	

384.	C5H4	=L-C5H4			1.000E+13	0.0	25.11	!Richter&Howard2002
385.	L-C5H5	+H	=L-C5H4	+H2	1.810E+12	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
386.	L-C5H5	+H	=C5H6		1.000E+14	0.0	0.0	!Ziegler2005
387.	L-C5H5	+CH3	=L-C5H4	+CH4	1.950E+13	-0.5	0.0	!Richter&Howard2002
388.	C5H5	=C3H3	+C2H2		2.790E+79	-18.30	547.44	!Moskaleva&Lin2000
389.	C5H5	=L-C5H5			1.640E+96	-23.50	574.95	!Moskaleva&Lin2000
390.	C5H5	=C5H4H			5.170E+80	-20.40	402.46	!Moskaleva&Lin2000
391.	C5H5	+H	=C5H6		2.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
392.	C5H5	+CH3	=C-C6H7	+H	2.440E+41	-7.989	164.27	!Dean1990
393.	C5H5	+CH3	=C5H5CH3		1.000E+13	0.0	0.0	!Ziegler2005
394.	C5H5	+AC3H5	=C5H6	+AC3H4	1.000E+12	0.0	0.0	!Dean1990
395.	C5H5	+C5H5	>A2	+H	2.000E+13	0.0	33.47	!Marinov1996
396.	C5H4H	=C3H3	+C2H2		3.400E+80	-19.20	427.90	!Moskaleva&Lin2000
397.	C5H4H	+H	=C5H4	+H2	2.800E+13	0.0	9.45	!Richter&Howard2002
398.	C5H6	+H	=C5H5	+H2	2.190E+08	1.77	12.55	!Emdee1992
399.	C5H6	+H	=C5H4H	+H2	2.800E+13	0.0	147.03	!Richter&Howard2002
400.	C5H6	+H	=AC3H5	+C2H2	6.600E+14	0.0	51.65	!Roy1998
401.	C5H6	+CH3	=C5H5	+CH4	3.110E+11	0.0	23.01	!Marinov1996
402.	C5H6	+CH3	=C5H4H	+CH4	1.800E-01	4.0	137.58	!Richter&Howard2002
403.	C5H6	+C2H3	=C5H5	+C2H4	6.000E+12	0.0	0.0	!Emdee1992
404.	C5H6	+AC3H5	=C5H5	+C3H6	2.000E-01	4.0	0.0	!Zhong&Bozzelli1998
405.	C5H6	+N-C4H5	=C5H5	+C4H6	1.200E-01	4.0	0.0	!Zhong&Bozzelli1998
406.	C5H6	+I-C4H5	=C5H5	+C4H6	6.000E+12	0.0	0.0	!Emdee1992
407.	L-C5H7	+H	=L-C5H8		1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
408.	C5H7	=C5H6	+H		3.160E+15	0.0	150.63	!Arends1993
409.	C5H7	=L-C5H7			3.160E+15	0.0	165.28	!Arends1993
410.	C5H7	+H	=C5H8		1.000E+14	0.0	0.0	!Ziegler2005
411.	C5H7	+H	=C5H6	+H2	3.600E+12	0.0	0.0	!Ziegler2005
412.	C5H8	=C5H6	+H2		1.100E+13	0.0	246.0	!RickbornSF1986
413.	L-C5H8	+H	=L-C5H7	+H2	7.000E+06	2.0	20.92	!Marinov1996
414.	L-C5H8	+H	=AC3H5	+C2H4	3.350E+08	1.5	8.37	!Marinov1996
415.	C5H8	+H	=C5H7	+H2	1.700E+05	2.5	10.5	!Ziegler2005
416.	C5H8	+CH3	=C5H7	+CH4	2.200E+00	3.5	23.8	!Ziegler2005

**** 7. C6 REACTIONS					A	n	Ea	

417.	C6H	+H	+M(2)	=C6H2	1.000E+17	-1.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		3.750E+33	-4.80	7.95				
TROE	0.6464	132.0	1315.0	5566.0				
418.	C6H	+H2	=H	+C6H2	4.900E+05	2.5	2.34	!Wang&Frenklach1997
419.	C6H2	+H	=C6H3		2.600E+46	-10.15	64.86	!Wang&Frenklach1997
420.	C6H3	+H	=C4H2	+C2H2	3.700E+22	-2.5	21.51	!Wang&Frenklach1997
421.	C6H3	+H	=L-C6H4		5.300E+46	-10.68	38.79	!Wang&Frenklach1997
422.	C6H3	+H	=C6H2	+H2	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
423.	L-C6H4	+H	=N-C6H5		2.600E+43	-9.53	75.73	!Wang&Frenklach1994
424.	L-C6H4	+H	=C6H5		4.700E+78	-20.10	123.43	!Wang&Frenklach1994
425.	L-C6H4	+H	=C-C6H4	+H	9.700E+48	-10.37	112.97	!Wang&Frenklach1994
426.	L-C6H4	+H	=C6H3	+H2	6.650E+06	2.53	38.66	!Wang&Frenklach1997
427.	L-C6H4	+C2H	=C6H3	+C2H2	2.000E+13	0.0	0.0	!Frenklach&Warnatz1987
428.	C-C6H4	+H	=C6H5		1.000E+71	-16.88	143.10	!Wang&Frenklach1994
429.	C-C6H4	+C-C6H4	=BIPHEN		4.600E+12	0.0	0.0	!Porter&Steinfeld1968
430.	N-C6H5	=C6H5			1.300E+59	-14.78	148.96	!Wang&Frenklach1994
431.	N-C6H5	=C-C6H4	+H		1.500E+64	-15.32	257.33	!Wang&Frenklach1994
432.	N-C6H5	+H	=I-C6H5	+H	9.200E+11	0.63	12.51	!Wang&Frenklach1997
433.	N-C6H5	+H	=C4H4	+C2H2	1.300E+20	-1.85	12.39	!Wang&Frenklach1997
434.	N-C6H5	+H	=L-C6H6		1.100E+42	-9.65	29.27	!Wang&Frenklach1997
435.	N-C6H5	+H	=L-C6H4	+H2	1.500E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997

436.	I-C6H5	+H	=C4H4	+C2H2	3.700E+22	-2.50	21.51	!Wang&Frenklach1997
437.	I-C6H5	+H	=L-C6H6		5.300E+46	-10.68	38.79	!Wang&Frenklach1997
438.	I-C6H5	+H	=L-C6H4	+H2	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
439.	C6H5	+H	+M(2)	=C6H6	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW 6.600E+75-16.30 29.29								
TROE	1.0000	0.1	584.9	6113.0				
440.	C6H5	+H	=C-C6H4	+H2	4.400E-13	7.831	38.75	!Mabel2001
441.	C6H5	+CH3	=C7H8		1.070E+65	-15.64	95.06	!Richter&Howard2002
442.	C6H5	+CH3	=C7H7	+H	4.440E+33	-5.45	101.63	!Richter&Howard2002
443.	C6H5	+C2H2	=N-A1C2H2		9.900E+41	-9.26	65.69	!Wang&Frenklach1994
444.	C6H5	+C2H2	=A1C2H	+H	8.320E+22	-2.68	72.81	!Richter&Howard2002
445.	C6H5	+C2H2	=A1C2H3*		7.900E+51	-12.41	74.35	!Richter&Howard2002
446.	C6H5	+C2H	=A1C2H		2.540E+17	-1.489	6.45	!Zhang&Mckinnon1995
447.	C6H5	+C2H3	=A1C2H3		3.900E+38	-7.63	53.98	!Wang&Frenklach1997
448.	C6H5	+C2H3	=I-A1C2H2+H		5.800E+18	-1.00	112.14	!Wang&Frenklach1997
449.	C6H5	+C2H3	=N-A1C2H2+H		5.100E+20	-1.56	131.38	!Wang&Frenklach1997
450.	C6H5	+C2H4	=A1C2H3	+H	2.500E+12	0.0	25.94	!Fahr&Stein1988
451.	C6H5	+C2H5	=A1C2H5		5.000E+12	0.0	0.0	!Ziegler2005
452.	C6H5	+N-C4H3	=A2		1.510E+75	-17.845	165.69	!Richter&Howard2002
453.	C6H5	+N-C4H3	=A2-2	+H	1.840E+72	-16.129	241.14	!Richter&Howard2002
454.	C6H5	+C4H4	=A2	+H	1.259E+04	2.61	6.9	!Aquilera2005
455.	C6H5	+C4H4	=A1C2H	+C2H3	3.200E+11	0.0	5.65	!Harris1988
456.	C6H5	+C4H6	=A1C2H3	+C2H3	3.200E+11	0.0	7.95	!Harris1988
457.	C6H5	+C5H6	=C5H5	+C6H6	1.000E-01	4.0	0.0	!Zhong&Bozzelli1998
458.	C6H5	+C6H5	=P2		5.940E+42	-8.83	57.87	!Richter&Howard2002
459.	C6H5	+C6H5	=P2-	+H	8.600E+13	0.50	145.69	!Wang&Frenklach1997
460.	L-C6H6	+H	=N-C6H7		1.500E+16	-1.69	6.69	!Wang&Frenklach1994
461.	L-C6H6	+H	=C-C6H7		4.700E+27	-6.11	15.90	!Wang&Frenklach1994
462.	L-C6H6	+H	=C6H6	+H	8.700E+16	-1.34	14.64	!Wang&Frenklach1994
463.	L-C6H6	+H	=N-C6H5	+H2	6.650E+05	2.53	51.21	!Wang&Frenklach1997
464.	L-C6H6	+H	=I-C6H5	+H2	3.330E+05	2.53	38.66	!Wang&Frenklach1997
465.	C6H6	+H	=C-C6H7		3.200E+13	0.0	13.4	!Mebell1997
466.	C6H6	+H	=C6H5	+H2	6.000E+08	1.8	70.2	!Mebell1997
467.	C6H6	+1CH2	=C7H8		1.200E+14	0.0	0.0	!Böhlund1989
468.	C6H6	+3CH2	=C7H8		5.000E+13	0.0	37.50	!Böhlund1989
469.	C6H6	+CH3	=C6H5	+CH4	2.000E+12	0.0	62.7	!Zhang1989
470.	C6H6	+C2H	=A1C2H	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
471.	C6H6	+C2H3	=A1C2H3	+H	0.800E+12	0.0	26.78	!Fahr&Stein1989
472.	C6H6	+C2H3	=C6H5	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!Ziegler2005
473.	C6H6	+C2H5	=C6H5	+C2H6	6.000E+11	0.0	62.7	!Zhang1989
474.	C6H6	+C3H3	=C6H5	+PC3H4	6.300E+11	0.0	83.6	!Ziegler2005
475.	C6H6	+I-C4H3	=C6H5	+C4H4	6.300E+11	0.0	83.6	!Ziegler2005
476.	C6H6	+C6H5	=P2	+H	9.500E+75	-18.90	165.15	!0.5 Park1999
477.	N-C6H7	=C-C6H7			3.600E+27	-7.54	24.27	!Wang&Frenklach1994
478.	N-C6H7	=C6H6	+H		8.800E+24	-4.86	56.07	!Wang&Frenklach1994
479.	N-C6H7	+H	=I-C6H7	+H	1.600E+42	-8.18	91.22	!Wang&Frenklach1997
480.	N-C6H7	+H	=L-C6H8		6.700E+65	-15.64	97.07	!Wang&Frenklach1997
481.	N-C6H7	+H	=L-C6H6	+H2	1.500E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
482.	I-C6H7	+H	=L-C6H8		1.400E+55	-12.32	80.76	!Wang&Frenklach1997
483.	I-C6H7	+H	=L-C6H6	+H2	3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
484.	C-C6H7	=C5H4CH3			5.500E+10	0.0	117.0	!Ritter1990
485.	C-C6H7	+H	=C6H6	+H2	1.000E+13	0.0	0.0	!Louw&Lucas1973
486.	C-C6H7	+H	=C6H813		6.000E+13	0.0	0.0	!Berhol1999
487.	C-C6H7	+H	=C6H814		6.000E+13	0.0	0.0	!Berhol1999
488.	C-C6H7	+CH3	=C6H6	+CH4	3.000E+12	-0.32	0.4	!DaCosta2003
489.	C-C6H7	+C6H5	=C6H6	+C6H6	1.000E+12	0.0	0.0	!Louw&Lucas1973
490.	C-C6H7	+C-C6H7	=C6H813	+C6H6	1.940E+15	-1.0	0.0	!Berhol1999
491.	C-C6H7	+C-C6H7	=C6H814	+C6H6	1.670E+15	-1.0	0.0	!Berhol1999
492.	C5H4CH3	=C6H6	+H		3.000E+13	0.0	215.3	!Ziegler2005
493.	C5H4CH3	+H	=C5H5CH3		1.000E+14	0.0	0.0	!Ziegler2005
494.	C5H4CH3	+H	=C5H5	+CH3	1.000E+14	0.0	0.0	!Ritter1990
495.	C6H814	+H	=C-C6H7	+H2	2.800E+13	0.0	9.45	!Roy1998
496.	C6H814	=C6H6	+H2		1.050E+12	0.0	178.62	!Ellis&Frey1966
497.	C6H813	=C6H6	+H2		4.700E+13	0.0	257.75	!Orchard&Thrush1974
498.	C6H813	+H	=C-C6H7	+H2	1.100E+05	2.5	-7.9	!Dayma2003
499.	C6H813	+CH3	=C-C6H7	+CH4	2.000E+11	0.0	30.5	!Dayma2003
500.	L-C6H8	=C6H813			7.900E+14	0.0	125.4	!Weissman1989
501.	L-C6H8	+H	=N-C6H7	+H2	1.600E+06	2.5	41.0	!Ziegler2005
502.	L-C6H8	+CH3	=N-C6H7	+CH4	4.000E+00	3.5	48.9	!Ziegler2005
503.	C5H5CH3	+H	=C5H4CH3	+H2	2.200E+08	1.77	12.5	!Ziegler2005
504.	C5H5CH3	+H	=C5H6	+CH3	1.000E+13	0.0	5.4	!Ritter1990
505.	C5H5CH3	+CH3	=C5H4CH3	+CH4	3.100E+11	0.0	23.0	!Ziegler2005
506.	C-C6H12	=1-C6H12			5.010E+16	0.0	369.0	!Tsang1978
507.	1-C6H12	=AC3H5	+N-C3H7		7.940E+15	0.0	296.0	!Tsang1978

**** 8. C7 REACTIONS					A	n	Ea	

508.	C7H7	=C5H5	+C2H2		6.000E+13	0.0	293.0	!Colket&Seery1994
509.	C7H7	+H	=C7H8		2.590E+14	0.0	0.0	!Baulch1994
510.	C7H7	+1CH2	=A1C2H3	+H	2.400E+14	0.0	0.0	!Lindstedt1996

511.	C7H7	+3CH2	=AlC2H3	+H		7.000E+13	0.0	37.5	!Lindstedt1996
512.	C7H7	+CH3	=AlC2H5			1.190E+13	0.0	0.92	!Brand&Troel1990
513.	C7H7	+C2H2	=C9H8	+H		1.000E+11	0.0	29.29	!Marinov1996
514.	C7H7	+C3H3	=C10H10			1.000E+10	0.0	0.0	!Marinov1996
515.	C7H7	+C6H5	=BENZYL			1.190E+13	0.0	0.92	!Yu&Lin1993
516.	C7H7	+C6H6	>BENZYL	+H		1.200E+12	0.0	66.70	!Richter&Howard2002
517.	C6H4CH3	+CH3	>ACH3CH3			1.070E+65	-15.64	95.06	!estimated
C6H5+CH3=C7H8/Richter&Howard2002									
518.	C7H8	+H	=C6H6	+CH3		1.200E+13	0.0	21.54	!Emdeel1992
519.	C7H8	+H	=C7H7	+H2		1.200E+14	0.0	34.46	!Emdeel1992
520.	C7H8	+H	>C6H4CH3	+H2		6.000E+08	1.8	70.2	!estimated
C6H6+H=C6H5+H2/Mebel1997									
521.	C7H8	+CH3	=C7H7	+CH4		3.160E+11	0.0	39.75	!Emdeel1992
522.	C7H8	+C6H5	=C7H7	+C6H6		2.100E+12	0.0	18.41	!Emdeel1992
523.	C7H8	+C2H3	=C7H7	+C2H4		3.980E+12	0.0	33.47	!Zhang&Mckinnon1995

**** 9. C8 REACTIONS						A	n	Ea	

524.	AlC2H-	+H	+M(2)	=AlC2H	+M(2)	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		6.600E+75	-16.30	29.29					
TROE	1.0	0.1	584.9	6113.0					
525.	AlC2H*	+H	+M(2)	=AlC2H	+M(2)	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		6.600E+75	-16.30	29.29					
TROE	1.0	0.1	584.9	6113.0					
526.	AlC2H*	+C2H2	=A2-1			2.000E+72	-17.74	153.14	!Wang&Frenklach1994
527.	AlC2H*	+C2H2	=AlC2H)2	+H		4.800E+29	-4.59	108.79	!Wang&Frenklach1994
528.	AlC2H*	+C2H2	=A2T1	+H		5.200E+64	-14.54	218.42	!Wang&Frenklach1994
529.	AlC2H*	+C6H6	=A3	+H		4.191E+04	2.74	14.7	!Aquilera2005
530.	AlC2H*	+AlC2H	=A4	+H		8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
531.	AlC2H	+H	=N-AlC2H2			1.200E+51	-11.69	72.39	!Wang&Frenklach1994
532.	AlC2H	+H	=I-AlC2H2			1.200E+51	-11.69	72.39	!Wang&Frenklach1997
533.	AlC2H	+H	=AlC2H*	+H2		2.500E+14	0.0	66.95	!Wang&Frenklach1997
534.	AlC2H	+H	=AlC2H-	+H2		2.500E+14	0.0	66.95	!Wang&Frenklach1997
535.	AlC2H	+CH3	=AlC2H*	+CH4		1.670E+12	0.0	63.00	!Marinov1996
536.	AlC2H	+C2H	=AlC2H)2	+H		5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
537.	AlC2H	+C6H5	=A3	+H		9.550E+11	0.0	18.03	!Richter&Howard2002
538.	N-AlC2H2+H		=AlC2H	+H2		1.210E+14	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
539.	N-AlC2H2+H		=I-AlC2H2+H			1.200E+25	-2.42	127.62	!Wang&Frenklach1997
540.	N-AlC2H2+C2H2		=A2	+H		2.100E+15	-1.07	20.08	!Wang&Frenklach1997
541.	I-AlC2H2+H		=AlC2H	+H2		3.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
542.	AlC2H3*	+H	+M(2)	=AlC2H3	+M(2)	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		6.600E+75	-16.30	29.29					
TROE	1.0	0.1	584.9	6113.0					
543.	AlC2H3*	+CH3	>C9H8	+H	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!Marinov1996
544.	AlC2H3*	+C2H2	=A2	+H		2.100E+15	-1.07	25.11	!Wang&Frenklach1997
545.	AlC2H3	=I-AlC2H2+H				3.800E+37	-6.55	477.84	!Wang&Frenklach1997
546.	AlC2H3	=N-AlC2H2+H				1.300E+44	-8.36	524.70	!Wang&Frenklach1997
547.	AlC2H3	+H	=N-AlC2H2+H2			6.650E+06	2.53	51.21	!Wang&Frenklach1997
548.	AlC2H3	+H	=I-AlC2H2+H2			3.330E+05	2.53	38.66	!Wang&Frenklach1997
549.	AlC2H3	+H	=AlC2H3*	+H2		2.500E+14	0.0	66.95	!Wang&Frenklach1997
550.	AlC2H5	+H	>AlC2H3	+H2	+H	8.000E+13	0.0	34.46	!Emdeel1992
551.	AlC2H5	+H	=C6H6	+C2H5		1.200E+13	0.0	21.34	!Zhang&Mckinnon1995
552.	AlC2H5	=AlC2H3	+H2			5.010E+12	0.0	267.79	!Clark&Price1970
553.	ACH3CH2	+H	=ACH3CH3			7.460E+13	0.0	0.33	!Brand&Troel1990
554.	ACH3CH3	+H	=ACH3CH2	+H2		3.980E+02	3.44	13.05	!Marinov1996

**** 10. C9 REACTIONS						A	n	Ea	

555.	C9H7	+H	=C9H8			2.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
556.	C9H7	+CH3	=indenCH3			5.000E+12	0.0	0.0	!Ziegler2005
557.	C9H7	+C5H5	>A3	+H	+H	1.000E+13	0.0	33.47	!Marinov1996
558.	C9H8	+H	=C9H7	+H2		2.190E+08	1.77	12.55	!Marinov1996
559.	C9H8	+CH3	=C9H7	+CH4		3.100E+11	0.0	23.0	!Ziegler2005
560.	C9H8	+C2H3	=C9H7	+C2H4		4.400E+00	3.5	17.1	!Ziegler2005
561.	C9H8	+C2H5	=C9H7	+C2H6		4.400E+00	3.5	17.1	!Ziegler2005
562.	C9H8	+C3H3	=C9H7	+PC3H4		1.600E+11	0.0	63.1	!Ziegler2005

**** 11. C10 REACTIONS						A	n	Ea	

563.	AlC2H)2	+H	=A2-1			4.000E+75	-18.06	144.35	!Appel2000
564.	AlC2H)2	+H	=A2T1	+H		2.700E+76	-17.32	243.52	!Wang&Frenklach1994
565.	A2T1	+H	=A2-1			5.900E+61	-15.42	152.72	!Wang&Frenklach1994
566.	A2T1	+C-C6H4	=A2C6H4-1			4.580E+41	-8.73	53.31	!Richter&Howard2002
567.	A2T1	+C-C6H4	=FLTHN			6.500E+39	-7.56	114.06	!Richter&Howard2002
568.	A2T1	+C-C6H4	=A3R5			5.120E+60	-13.07	204.94	!Richter&Howard2002
569.	A2T1	+C-C6H4	=A3LR5			7.850E+55	-11.98	183.23	!Richter&Howard2002
570.	A2T2	+C-C6H4	=A2C6H4-2			4.580E+41	-8.73	53.31	!Richter&Howard2002
571.	A2T2	+C-C6H4	=FLTHN			6.500E+39	-7.56	114.06	!Richter&Howard2002
572.	A2T2	+C-C6H4	=A3R5			5.120E+60	-13.07	204.94	!Richter&Howard2002
573.	A2T2	+C-C6H4	=A3LR5			7.850E+55	-11.98	183.23	!Richter&Howard2002

574.	A2	+H	=A2-1	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002
575.	A2	+H	=A2-2	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002
576.	A2	+H	=C10H9		5.000E+14	0.0	20.92	!SauerMC1970
577.	A2	+CH3	=A2-1	+CH4	2.000E+12	0.0	63.01	!Richter&Howard2002
578.	A2	+CH3	=A2-2	+CH4	2.000E+12	0.0	63.01	!Richter&Howard2002
579.	A2	+C2H	=A2C2H-1	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
580.	A2	+C2H	=A2C2H-2	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
581.	A2	+C2H3	=A2C2H3-2	+H	7.940E+11	0.0	26.77	!Richter&Howard2002
582.	A2	+C6H5	>FLTHN	+H2	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
583.	A2	+C6H5	=A2C6H5-2	+H	2.220E+83	-20.79	196.20	!Park1999
584.	A2	+C7H7	>BENZNAP	+H	1.200E+12	0.0	66.70	!Robough&Tsang1986
585.	A2	+A1C2H*	=BAA3L	+H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
586.	A2	+A1C2H*	=CRYSN	+H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
587.	A2	+A2-2	>BKFLTHN	+H2	4.000E+11	0.0	16.74	!estimated Marinov1996
588.	A2	+A2-1	>BKFLTHN	+H2	4.000E+11	0.0	16.74	!estimated Marinov1996
589.	A2-1	+H	+M(2)	=A2	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		3.80E+127-31.434		78.24				
TROE	0.2	122.8		478.4				5411.9
590.	A2-1	+H	=A2-2	+H	6.500E+45	-7.9	232.22	!Wang&Frenklach1997
591.	A2-1	+H	=A2T1	+H2	4.400E-13	7.831	38.75	!Richter&Howard2002
592.	A2-1	+CH3	=A2CH2-1	+H	1.700E+36	-5.91	144.90	!Richter&Howard2002
593.	A2-1	+CH3	=A2CH3-1		3.050E+52	-11.80	73.89	!Richter&Howard2002
594.	A2-1	+C2H2	=A2R5	+H	1.800E+33	-5.91	82.43	!Appel2000
595.	A2-1	+C2H2	=A2C2H-1	+H	9.600E-09	6.44	36.07	!Richter&Howard2002
596.	A2-1	+C2H2	=HA2R5		7.740E+45	-10.85	56.36	!Richter&Howard2002
597.	A2-1	+C2H4	=A2R5H2	+H	2.510E+12	0.0	25.94	!Richter&Howard2002
598.	A2-1	+C4H4	=A3	+H	9.900E+30	-5.07	88.29	!Appel2000
599.	A2-1	+C5H6	=A2	+C5H5	1.000E-01	4.0	0.0	!Richter&Howard2002
600.	A2-1	+C6H5	>FLTHN	+H	1.390E+13	0.0	0.46	!Park&Lin1997
601.	A2-1	+C6H6	>FLTHN	+H2	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
602.	A2-1	+A2-1	>PERYLN	+H	1.390E+13	0.0	0.46	!Park&Lin1997
603.	A2-1	+A2	>PERYLN	+H2	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
604.	A2-2	+H	+M(2)	=A2	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		9.50E+129-32.132		78.66				
TROE	0.87	492.7		117.9				5652.0
605.	A2-2	+H	=A2T2	+H2	4.400E-13	7.831	38.75	!Richter&Howard2002
606.	A2-2	+CH3	=A2CH2-2	+H	1.700E+36	-5.91	144.90	!Richter&Howard2002
607.	A2-2	+CH3	=A2CH3-2		3.050E+52	-11.80	73.89	!Richter&Howard2002
608.	A2-2	+C2H2	=A2C2H-2	+H	1.010E+26	-3.44	84.65	!Richter&Howard2002
609.	A2-2	+C2H2	=A2C2H2-2		2.770E+46	-10.90	59.46	!Richter&Howard2002
610.	A2-2	+C2H4	=A2C2H3-2	+H	2.510E+12	0.0	25.94	!Richter&Howard2002
611.	A2-2	+C4H2	=A3L-2		4.670E+06	1.787	13.65	!Richter&Howard2002
612.	A2-2	+C4H4	=A3	+H	9.900E+30	-5.07	88.29	!Appel2000
613.	A2-2	+C4H4	=A3L	+H	9.900E+30	-5.07	88.29	!estimated Appel2000
614.	A2-2	+C5H6	=A2	+C5H5	1.000E-01	4.0	0.0	!Richter&Howard2002
615.	A2-2	+C6H5	=A2C6H5-2		4.850E+27	-4.32	29.04	!Richter&Howard2002
616.	A2-2	+C6H6	=A2C6H5-2	+H	2.220E+83	-20.79	196.20	!Park1999
617.	A2-2	+C7H7	=BENZNAP		1.190E+13	0.0	0.92	!Yu&Lin1993
618.	A2-2	+A1C2H	=BAA3L	+H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
619.	A2-2	+A1C2H	=CRYSN	+H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
620.	A2-2	+A2-1	>BKFLTHN	+H	5.000E+12	0.0	0.0	!estimated Marinov1996
621.	C10H9	+H	=C10H10		1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
622.	C10H10	+H	=C10H9	+H2	2.000E+05	2.5	10.46	!Marinov1996
623.	indenCH3+H		=indylCH3+H2		2.200E+08	1.77	12.5	!Ziegler2005
624.	indenCH3+H		=C9H8	+CH3	1.000E+13	0.0	5.4	!Ziegler2005
625.	indenCH3+CH3		=indylCH3+CH4		3.100E+11	0.0	23.0	!Ziegler2005
626.	indylCH3>A2		+H		3.000E+13	0.0	21.3	!Ziegler2005
627.	indylCH3+H		=indenCH3		5.000E+13	0.0	0.0	!Ziegler2005
628.	indylCH3+H		=C9H7	+CH3	1.000E+14	0.0	0.0	!Ziegler2005

**** 12. C11 REACTIONS					A	n	Ea	

629.	A2CH2-1	+H	=A2CH3-1		1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
630.	A2CH3-1	+H	=A2	+CH3	1.200E+13	0.0	21.54	!Marinov1996
631.	A2CH3-1	+H	=A2CH2-1	+H2	3.980E+02	3.44	13.05	!Marinov1996
632.	A2CH2-2	+H	=A2CH3-2		1.000E+14	0.0	0.0	!Marinov1996
633.	A2CH3-2	+H	=A2	+CH3	1.200E+13	0.0	21.54	!Marinov1996
634.	A2CH2-2	+CH3	=A2C2H5		1.190E+13	0.0	0.92	!Marinov1996
635.	A2CH3-2	+H	=A2CH2-2	+H2	3.980E+02	3.44	13.05	!Marinov1996

**** 12. C12 REACTIONS					A	n	Ea	

636.	A2C2H-1*+H		+M(2)	=A2C2H-1	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997
LOW		9.50E+129-32.132		78.66				
TROE	0.87	492.7		117.9				5652.0
637.	A2C2H-1*+C2H2		=A3-4		2.000E+72	-17.74	153.14	!Wang&Frenklach1997
638.	A2C2H-1*+C2H2		=A2C2H)2	+H	4.800E+29	-4.59	108.79	!Wang&Frenklach1997
639.	A2C2H-1*+C6H6		=CRYSN	+H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
640.	A2C2H-1*+A1C2H		=BAPYR	+H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999
641.	A2C2H-2*+H		+M(2)	=A2C2H-2	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997

LOW	3.80E+127	-31.434	78.24				
TROE	0.2	122.8	478.4	5411.9			
642.	A2C2H-2*+C2H2	=A3-1	2.000E+72	-17.74	153.14	!Wang&Frenklach1997	
643.	A2C2H-2*+C2H2	=A2C2H)2 +H	4.800E+29	-4.59	108.79	!Wang&Frenklach1997	
644.	A2C2H-1 +H	=A2C2H2-1	3.300E+51	-11.72	79.08	!Wang&Frenklach1994	
645.	A2C2H-1 +H	=A2C2H-1*+H2	2.500E+14	0.0	66.95	!Wang&Frenklach1997	
646.	A2C2H-1 +H	=A2R5 +H	1.000E+40	-7.79	87.87	!Wang&Frenklach1994	
647.	A2C2H-1 +C2H	=A2C2H)2 +H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
648.	A2C2H-1 +A1C2H*	=BAPYR +H	8.510E+11	0.0	16.68	!Park1999	
649.	A2C2H2-2 +H	=A2C2H-2*+H2	2.500E+14	0.0	66.95	!Wang&Frenklach1997	
650.	A2C2H-2 +H	=A2C2H-23+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002	
651.	A2C2H-2 +C2H	=A2C2H)2 +H	5.000E+13	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	
652.	A2C2H2-1=A2R5	+H	2.200E+50	-11.80	167.79	!Wang&Frenklach1994	
653.	A2C2H2-2+H	=A2C2H-2 +H2	1.210E+14	0.0	0.0	!Richter&Howard2002	
654.	A2C2H2-2=A2C2H-2	+H	2.740E+22	-4.061	154.98	!Richter&Howard2002	
655.	A2C2H2-2+H	=A2C2H3-2	4.800E+10	-0.74	-31.93	!Richter&Howard2002	
656.	A2C2H3-2+H	=A2C2H2-2+H2	2.000E+07	2.0	25.11	!Marinov1996	
657.	A2R5 +H	=A2R5-1 +H2	3.230E+07	2.095	82.85	!Mebell1997	
658.	A2R5 +H	=A2R5-3 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997	
659.	A2R5 +H	=A2R5-4 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997	
660.	A2R5 +H	=A2R5-5 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997	
661.	A2R5-1 +H	=A2R5	1.240E+33	-5.68	37.28	!Richter&Howard2002	
662.	A2R5-1 +C2H2	=A2R5E-1 +H	1.120E+26	-3.42	87.32	!Richter&Howard2002	
663.	A2R5-3 +H	=A2R5	1.150E+32	-5.37	35.40	!Richter&Howard2002	
664.	A2R5-3 +C2H2	=A2R5E-3 +H	1.120E+26	-3.42	87.32	!Richter&Howard2002	
665.	A2R5-4 +H	=A2R5	1.150E+32	-5.37	35.40	!Richter&Howard2002	
666.	A2R5-4 +C2H2	=A2R5E-4 +H	1.120E+26	-3.42	87.32	!Richter&Howard2002	
667.	A2R5-5 +H	=A2R5	1.150E+32	-5.37	35.40	!Richter&Howard2002	
668.	A2R5-5 +C2H2	=A2R5E-5 +H	2.500E-09	6.63	37.03	!Richter&Howard2002	
669.	BIPHENH =BIPHEN	+H	1.300E+16	0.0	138.93	!Richter&Howard2002	
670.	BIPHENH +H	=BIPHEN +H2	6.020E+12	0.0	0.0	!Richter&Howard2002	
671.	BIPHENH =A2R5	+H	1.000E+13	0.0	83.68	!Richter&Howard2002	
672.	A2C2H-23+C2H2	=A3L-1	4.670E+06	1.787	13.65	!Richter&Howard2002	
673.	A2C2H5 +H	>A2C2H3-2+H2	8.000E+13	0.0	34.46	!Marinov1996	+H
674.	HA2R5 +H	=A2R5 +H2	1.810E+12	0.0	0.0	!Richter&Howard2002	
675.	HA2R5 +H	=A2R5H2	1.000E+14	0.0	0.0	!Richter&Howard2002	
676.	A2R5H2 +H	=HA2R5 +H2	5.400E+02	3.5	21.80	!Richter&Howard2002	
677.	A2R5H2 =A2R5	+H2	4.700E+13	0.0	257.75	!Richter&Howard2002	
678.	P2 +H	=P2- +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002	
679.	P2- +H	=P2	1.170E+33	-5.57	36.65	!Richter&Howard2002	
680.	P2- +C2H2	=A3 +H	4.600E+06	1.97	30.54	!Wang&Frenklach1997	

**** 14. C13 REACTIONS			A	n	Ea		

681.	BENZYL*+fluorene+H		4.000E+11	0.0	50.21	!Richter&Howard2002	
682.	BENZYL +H	=BENZYL*+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997	

**** 15. C14 REACTIONS			A	n	Ea		

683.	A2C2H)2 +H	=A3-1	2.000E+75	-18.06	144.35	!Wang&Frenklach1997	
684.	A2C2H)2 +H	=A3-4	2.000E+75	-18.06	144.35	!Wang&Frenklach1997	
685.	A3-1 +H	+M(2) =A3	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	+M(2)
LOW	4.00E+148	-37.505	86.19				
TROE	1.000	1.0	144.9	5632.8			
686.	A3-1 +H	=A3-4 +H	9.300E+58	-11.45	297.50	!Wang&Frenklach1997	
687.	A3-1 +C2H2	=A3R5 +H	3.590E+22	-2.498	67.62	!Richter&Howard2002	
688.	A3-1 +C2H2	=A3C2H-1 +H	1.010E-10	7.06	38.53	!Richter&Howard2002	
689.	A3-1 +C4H4	=CRYSN +H	9.900E+30	-5.07	88.29	!estimated Appel2000	
690.	A3-1 +C6H5	>BBFLTHN +H	5.000E+12	0.0	0.0	!estimate Marinov1996	+H
691.	A3-1 +C6H6	>BBFLTHN +H2	4.000E+11	0.0	16.74	!estimate Marinov1996	+H
692.	A3-2 +H	=A3	2.150E+19	-1.55	7.11	!Richter&Howard2002	
693.	A3-2 +C2H2	=A3C2H-2 +H	1.030E+26	-3.36	93.09	!Richter&Howard2002	
694.	A3-2 +C4H4	=CRYSN +H	9.900E+30	-5.07	88.29	!estimated Appel2000	
695.	A3-4 +H	+M(2) =A3	1.000E+14	0.0	0.0	!Wang&Frenklach1997	+M(2)
LOW	2.10E+139	-34.803	76.99				
TROE	1.000	1.0	171.4	4992.8			
696.	A3-4 +CH3	=A3CH2 +H	5.000E+13	0.0	0.0	!Marinov1996	
697.	A3-4 +C2H2	=A3C2H2-4	6.500E+53	-12.59	112.55	!Wang&Frenklach1994	
698.	A3-4 +C2H2	=A3C2H-4 +H	3.400E+12	0.34	82.43	!Wang&Frenklach1994	
699.	A3-4 +C2H2	=A4 +H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001	
700.	A3-4 +C6H6	>BEPYR +H2	8.510E+11	0.0	16.68	!estimated Park1999	+H
701.	A3-9 +H	=A3	2.150E+19	-1.55	7.11	!Richter&Howard2002	
702.	A3-9 +C6H5	>BBFLTHN +H	5.000E+12	0.0	0.0	!estimate Marinov1996	+H
703.	A3-9 +C6H6	>BBFLTHN +H2	4.000E+11	0.0	16.74	!estimate Marinov1996	+H
704.	A3 +H	=A3-1 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002	
705.	A3 +H	=A3-2 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002	
706.	A3 +H	=A3-4 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002	
707.	A3 +H	=A3-9 +H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002	
708.	A3 +C2H	=A3C2H-4 +H	5.000E+13	0.00	0.0	!Wang&Frenklach1997	
709.	A3 +C6H5	>BEPYR +H2	8.510E+11	0.0	16.68	!estimated Park1999	+H

710.	A3L	=A3			7.940E+12	0.0	271.97	!Colket&Seery1994
711.	A3L	+H	=A3L-1	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002
712.	A3L	+H	=A3L-2	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002
713.	A3L	+H	=A3L-9	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002
714.	A3L-1	+H	=A3L		2.150E+19	-1.55	7.11	!Richter&Howard2002
715.	A3L-1	+C2H2	=A3LR5	+H	3.590E+22	-2.498	67.62	!Richter&Howard2002
716.	A3L-1	+C2H2	=A3LE-1	+H	1.010E-10	7.06	38.53	!Richter&Howard2002
717.	A3L-1	+C4H4	=BAA3L	+H	9.900E+30	-5.07	88.29	!estimated Appel2000
718.	A3L-2	+H	=A3L		2.150E+19	-1.55	7.11	!Richter&Howard2002
719.	A3L-2	+C2H2	=A3LE-2	+H	1.030E+26	-3.36	93.09	!Richter&Howard2002
720.	A3L-2	+C4H4	=BAA3L	+H	9.900E+30	-5.07	88.29	!estimated Appel2000
721.	A3L-9	+H	=A3L		2.150E+19	-1.55	7.11	!Richter&Howard2002
722.	A3L-9	+C2H2	=A3LR5	+H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
723.	A2R5E-3	+H	=A2R5E34	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
724.	A2R5E-4	+H	=A2R5E45	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
725.	A2R5E-4	+H	=A2R5E43	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
726.	A2R5E-5	+H	=A2R5E54	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
727.	A2R5E45	+C2H2	=A3R5-7*		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
728.	A2R5E54	+C2H2	=A3R5-10*		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
729.	A2R5E34	+C2H2	=A3LR5*		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
730.	A2R5E43	+C2H2	=A3LR5*		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
731.	A2R5E-1	+H	=A2R5E12	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
732.	A2R5E12	+C2H2	=FLTHN-7		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001

****	16.	C15 REACTIONS			A	n	Ea	

733.	A3CH2	>A3CH2R	+H		1.000E+13	0.0	50.21	!Richter&Howard2002
734.	A3CH2	+H	=A3CH3		1.000E+14	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
735.	A3CH3	+H	=A3CH2	+H2	3.980E+02	3.44	13.05	!Park&Lin1997
736.	A3CH3	+H	=A3	+CH3	5.780E+13	0.0	33.85	!Park&Lin1997

****	17.	C16 REACTIONS			A	n	Ea	

737.	A3C2H-4	+H	=A3C2H2-4		1.400E+56	-13.21	87.87	!Wang&Frenklach1994
738.	A3C2H-4	+H	=A4	+H	4.200E+27	-4.25	45.61	!Wang&Frenklach1994
739.	A3C2H2-4	=A4	+H		6.300E+59	-14.70	154.40	!Wang&Frenklach1994
740.	A3C2H-1	+H	=A3C2H-1*+H2		3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
741.	A3C2H-2	+H	=A3C2H-2*+H2		3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
742.	A3C2H-1*+C2H2		=CRYSN-4		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
743.	A3C2H-2*+C2H2		=CRYSN-1		5.600E+05	2.282	13.64	!Richter&Howard2002
744.	A3LE-1	+H	=A3LE-1P	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
745.	A3LE-2	+H	=A3LE-2S	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
746.	A3LE-2	+H	=A3LE-2P	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
747.	A3LE-1P	+C2H2	=BAA3L-1		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
748.	A3LE-2S	+C2H2	=BAA3L-4		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
749.	A3LE-2P	+C2H2	=A4L*		1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
750.	A4-1	+H	=A4		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
751.	A4-1	+C2H2	=A4C2H-1	+H	1.190E-09	6.78	43.81	!Richter&Howard2002
752.	A4-1	+C2H2	=CPCDA4	+H	3.800E+22	-2.475	70.63	!Richter&Howard2002
753.	A4-1	+C6H5	>INA4	+H	5.000E+12	0.0	0.0	!estimate Marinov1996
754.	A4-1	+C6H6	>INA4	+H2	4.000E+11	0.0	16.74	!estimate Marinov1996
755.	A4-2	+H	=A4		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
756.	A4-2	+C2H2	=A4C2H-2	+H	1.260E+29	-4.17	102.35	!Richter&Howard2002
757.	A4-4	+H	=A4		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
758.	A4-4	+C2H2	=A4C2H-4	+H	1.190E-09	6.78	43.81	!Richter&Howard2002
759.	A4-4	+C2H2	=CPCDA4	+H	3.800E+22	-2.475	70.63	!Richter&Howard2002
760.	FLTHN	+H	=FLTHN-1	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
761.	FLTHN	+H	=FLTHN-3	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
762.	FLTHN-1	+H	=FLTHN		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
763.	FLTHN-1	+C2H2	=BGHIF	+H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
764.	FLTHN-3	+H	=FLTHN		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
765.	FLTHN-3	+C2H2	=CPCDFL	+H	3.800E+22	-2.475	70.63	!Richter&Howard2002
766.	FLTHN-7	+H	=FLTHN		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
767.	FLTHN-7	+C2H2	=BGHIF	+H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001
768.	A4	+H	=A4-1	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
769.	A4	+H	=A4-2	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
770.	A4	+H	=A4-4	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997
771.	A2C6H4-1	=FLTHN			8.510E+12	0.0	263.02	!Brouwer&Troel1988
772.	A2C6H4-2	=A3LR5			8.510E+12	0.0	263.02	!Brouwer&Troel1988
773.	A3R5	=FLTHN			8.510E+12	0.0	263.02	!Brouwer&Troel1988
774.	A3R5-7*	+H	=A3R5		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
775.	A3R5-10*+H		=A3R5		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
776.	A3LR5*	+H	=A3LR5		5.000E+13	0.0	0.0	!Richter&Howard2002
777.	A3LR5	=A3R5			8.510E+12	0.0	263.02	!Brouwer&Troel1988
778.	A3LR5	=FLTHN			8.510E+12	0.0	263.02	!Brouwer&Troel1988

****	18.	C17 REACTIONS			A	n	Ea	

779.	BENZNAP*	=C17H12	+H		1.000E+13	0.0	50.21	!Richter&Howard2002
780.	BENZNAP	+H	=BENZNAP*	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Mebell1997

```

*****
**** 19. C18 REACTIONS
*****
781. A4C2H-1*+C2H2      =BAPYR*      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
782. A4C2H-2*+C2H2      =BAPYR*      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
783. A4C2H-4*+C2H2      =BEPYR*      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
784. A4C2H-1 +H          =A4C2H-1*+H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
785. A4C2H-2 +H          =A4C2H-2*+H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
786. A4C2H-4 +H          =A4C2H-4*+H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
787. A4L* +H              =A4L          5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
788. BAA3L +H             =BAA3L-1 +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
789. BAA3L +H             =BAA3L-12+H2    3.230E+09  2.095  66.29  !Mebell1997
790. BAA3L +H             =BAA3L-4 +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
791. BAA3L-1 +H          =BAA3L        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
792. BAA3L-1 +C2H2      =BAPYR +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
793. BAA3L-12+H          =BAA3L        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
794. BAA3L-12+C2H2      =BAPYR +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
795. BAA3L-4 +H          =BAA3L        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
796. BGHIF +H            =BGHIF- +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
797. BGHIF- +C2H2      =CPBFL +H      3.800E+22 -2.475  70.63  !Richter&Howard2002
798. CPCDA4 +H           =CPCDA4* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
799. CPCDA4* +C2H2      =DCPA4 +H      3.800E+22 -2.475  70.63  !Richter&Howard2002
800. CPCDFL +H           =CPCDFL* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
801. CPCDFL* +C2H2      =CPBFL +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
802. CRYSN-1 +H          =CRYSN        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
803. CRYSN-4 +H          =CRYSN        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
804. CRYSN-4 +C2H2      =BAPYR +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
805. CRYSN-5 +H          =CRYSN        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
806. CRYSN-5 +C2H2      =BAPYR +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
807. CRYSN +H            =CRYSN-1 +H2    3.230E+07  2.095  66.2   !Mebell1997
808. CRYSN +H            =CRYSN-4 +H2    3.230E+07  2.095  66.2   !Mebell1997
809. CRYSN +H            =CRYSN-5 +H2    3.230E+07  2.095  66.2   !Mebell1997
*****
**** 20. C20 REACTIONS
*****
810. BBFLTHN +H          =BBFLTHN*+H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
811. BBFLTHN*+C2H2      =INA4 +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
812. BAPYR +H            =BAPYR* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
813. BAPYR* +H           =BAPYR        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
814. BAPYR* +C2H2      =ANTHAN +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
815. BEPYR +H            =BEPYR* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
816. BEPYR* +H           =BEPYR        5.000E+13  0.0    0.0    !Richter&Howard2002
817. BEPYR* +C2H2      =BGHIPE +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
818. PERYLN +H           =PERYLN* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
819. PERYLN* +C2H2      =BGHIPE +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
820. CPBFL +H            =CPBFL* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
*****
**** 21. C22 REACTIONS
*****
821. BGHIPE +H           =BGHIPE* +H2    3.230E+07  2.095  66.29  !Mebell1997
822. BGHIPE* +C2H2      =CORONEN +H      1.870E+07  1.787  13.65  !Richter2001
*****
**** 22. Acetone chemistry
*****
823. CH3COCH3=CH3CO +CH3  1.130E+16  0.0    341.85  !Sato2000
824. CH3COCH3+H         =CH3COCH2+H2    2.300E+07  2.0    20.92  !Sato2000
825. CH3COCH3+CH3       =CH3COCH2+CH4    9.500E+03  2.5    35.15  !Sato2000
826. CH3COCH2=CH2CO +CH3  1.000E+13  0.0    117.16  !Sato2000
827. CH3CO =CH3 +CO      8.740E+42 -8.62   93.83   !Tsang1986
*****
**** attempt1
*****
**** methyl attack
828. A3 +CH3            =A3-4 +CH4      2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
829. BAA3L +CH3         =BAA3L-1 +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
830. BAA3L +CH3         =BAA3L-12+CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
831. CRYSN +CH3         =CRYSN-4 +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
832. CRYSN +CH3         =CRYSN-5 +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
833. PERYLN +CH3        =PERYLN* +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
834. BEPYR +CH3         =BEPYR* +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
835. BEPYR +CH3         =BEPYR-2 +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
836. BAPYR +CH3         =BAPYR* +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
837. BAPYR +CH3         =BAPYR-2 +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
838. BGHIPE +CH3        =BGHIPE* +CH4    2.000E+12  0.0    63.01  !ref rxn 577
**** vinyl attack
839. A2 +C2H3           =A2-1 +C2H4      6.000E+11  0.0    54.3   !ref rxn 472
840. A2 +C2H3           =A2-2 +C2H4      6.000E+11  0.0    54.3   !ref rxn 472
841. A3 +C2H3           =A3-4 +C2H4      6.000E+11  0.0    54.3   !ref rxn 472
842. BAA3L +C2H3        =BAA3L-1 +C2H4    6.000E+11  0.0    54.3   !ref rxn 472
843. BAA3L +C2H3        =BAA3L-12+C2H4    6.000E+11  0.0    54.3   !ref rxn 472

```

844.	CRYSN	+C2H3	=CRYSN-4	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
845.	CRYSN	+C2H3	=CRYSN-5	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
846.	PERYLN	+C2H3	=PERYLN*	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
847.	BEPYR	+C2H3	=BEPYR*	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
848.	BEPYR	+C2H3	=BEPYR-2	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
849.	BAPYR	+C2H3	=BAPYR*	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
850.	BAPYR	+C2H3	=BAPYR-2	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
851.	BGHIPE	+C2H3	=BGHIPE*	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
****	etc							
852.	BEPYR	+H	=BEPYR-2	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!rxn812
853.	BEPYR-2	+H	=BEPYR		5.000E+13	0.0	0.0	!rxn813
854.	BAPYR	+H	=BAPYR-2	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!rxn812
855.	BAPYR-2	+H	=BAPYR		5.000E+13	0.0	0.0	!rxn813
856.	BEPYR-2	+C2H2	=BGHIPE	+H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001"rxn817
857.	BAPYR-2	+C2H2	=ANTHAN	+H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001"rxn814
*****	attempt2				A	n	Ea	
*****	Triphenylene route							
858.	P2-	+C6H5	=P3		5.940E+42	-8.83	57.87	!Richter&Howard2002"rxn458
859.	P2-	+C6H5	=P3-	+H	8.600E+13	0.50	145.69	!Wang&Frenklach1997"rxn459
860.	P2	+C6H5	=P3	+H	9.500E+75	-18.90	165.15	!rxn476
861.	P2-	+C6H6	=P3	+H	9.500E+75	-18.90	165.15	!rxn476
862.	P2-	+C6H6	>A4T	+H2	8.510E+11	0.0	16.68	!estimated Park1999"rxn700
863.	P2	+C6H5	>A4T	+H2	8.510E+11	0.0	16.68	!estimated Park1999"rxn700
864.	P2-	+C6H5	>A4T	+H	1.390E+13	0.0	0.46	!ref rxn 602
865.	P3	+H	=P3-	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!Richter&Howard2002"rxn678
866.	P3-	+H	=P3		1.170E+33	-5.57	36.65	!Richter&Howard2002"rxn679
867.	P3-		=A4T	+H	9.500E+75	-18.90	165.15	!0.5 Park1999"rxn476
868.	A4T	+CH3	=A4T-	+CH4	2.000E+12	0.00	62.70	!ref rxn 469
869.	P3	+CH3	=P3-	+CH4	2.000E+12	0.00	62.70	!ref rxn 469
870.	A4T	+C2H3	=A4T-	+C2H4	6.000E+11	0.00	54.30	!ref rxn 472
871.	P3	+C2H3	=P3-	+C2H4	6.000E+11	0.00	54.30	!ref rxn 472
872.	A4T-	+H	=A4T		5.000E+13	0.0	0.0	!rxn813
873.	A4T-	+C2H2	>BEPYR	+H	1.870E+07	1.787	13.65	!Richter2001"rxn699
874.	A4T	+H	=A4T-	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!rxn812
****	1,2-diphenylethane, 1,2-diphenylethene, 1,2-diphenylethine routes							
875.	C7H7	+C7H7	=BBNZYL		1.150E+13	0.00	0.00	!RMG
876.	C7H8	+C7H7	>BBNZYL	+H	1.200E+12	0.0	66.7	!rxn516
877.	BBNZYL	+H	=BBNZYL-	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!rxn682
878.	BBNZYL	+CH3	=BBNZYL-	+CH4	2.000E+12	0.00	62.70	!ref rxn 469
879.	BBNZYL	+C2H3	=BBNZYL-	+C2H4	6.000E+11	0.0	54.3	!ref rxn 472
880.	BBNZYL-	>A3H2	+H		4.000E+11	0.0	50.21	!rxn681
881.	A3H2	+H	=HA3	+H2	5.400E+02	3.5	21.80	!rxn676
882.	A3H2	=A3	+H2		4.700E+13	0.0	257.75	!rxn677
883.	HA3	+H	=A3	+H2	1.810E+12	0.0	0.0	!rxn674
884.	HA3	+H	=A3H2		1.000E+14	0.0	0.0	!rxn675
885.	AlC2H3	+C6H5	=DPETE	+H	2.500E+12	0.0	25.94	!rxn450
886.	N-AlC2H2+C6H5		=DPETE		3.900E+38	-7.63	53.98	!rxn447
887.	N-AlC2H2+C6H6		=DPETE	+H	0.800E+12	0.0	26.78	!rxn471
888.	DPETE	+H	>DPETE*	+H2	2.190E+08	1.77	12.55	!rxn558
889.	DPETE	+CH3	>DPETE*	+CH4	3.100E+11	0.0	23.0	!rxn559
890.	DPETE	+C2H3	>DPETE*	+C2H4	4.400E+00	3.5	17.1	!rxn560
891.	DPETE*	=A3	+H		4.000E+11	0.0	50.21	!rxn681
892.	DPETE*	+H	=DPETE		1.170E+33	-5.57	36.65	!rxn679
*****	attempt3				A	n	Ea	

893.	C9H7	+C9H7	>CRYSN	+H	1.000E+12	0.0	33.47	!Marinov/10
894.	C9H7	+C9H7	>BAA3L	+H	1.000E+12	0.0	33.47	!Marinov/10
895.	C9H7	+C2H2	=A2CH2-2		5.000E+11	0.0	43.25	!reverse of rxn 508
896.	A2CH2-2	+C2H2	=BFinden	+H	1.000E+11	0.0	29.29	!rxn513
897.	A2C2H2-2+CH3		>BFinden	+H	5.000E+13	0.0	0.0	!rxn543
898.	BFinden	+H	=BFinden-	+H2	2.190E+08	1.77	12.55	!rxn558
899.	BFinden	+CH3	=BFinden-	+CH4	3.100E+11	0.0	23.0	!rxn559
900.	BFinden	+C2H3	=BFinden-	+C2H4	4.400E+00	3.5	17.1	!rxn560
901.	BFinden-+C5H5		>BAA3L	+H	1.000E+12	0.0	33.47	!Marinov/10
902.	BFinden-+H		=BFinden		2.000E+14	0.0	0.0	!rxn555
*****	Newly added reactions (Nov. 2013)				A	n	Ea	

903.	P3	+C6H5	=P4		5.940E+42	-8.83	17.1	!rxn858
904.	P3-	+C6H5	=P4-	+H	8.600E+13	0.50	145.69	!rxn859
905.	P3	+C6H5	=P4	+H	1.000E+77	-18.90	165.15	!rxn860
906.	P3-	+C6H6	=P4	+H	1.000E+77	-18.90	165.15	!rxn861
907.	P2	+P2-	=P4	+H	1.800E+77	-18.90	165.15	!rxn860
908.	P4-	+C6H5	=P5		5.940E+42	-8.83	57.87	!rxn858
909.	P4-	+C6H5	=P5-	+H	8.600E+13	0.50	145.69	!rxn859
910.	P4	+C6H5	=P5	+H	1.000E+77	-18.90	165.15	!rxn860
911.	P4-	+C6H6	=P5	+H	1.000E+77	-18.90	165.15	!rxn861

912.	P4	+H	=P4-	+H2	3.230E+07	2.095	66.29	!rxn678
913.	P4-	+H	=P4		1.170E+33	-5.57	36.65	!rxn679
914.	P3-	+P2-	=P5		1.782E+43	-8.83	57.87	!rxn458*3
915.	P3-	+P2-	=P5-	+H	2.580E+13	0.50	145.69	!rxn859*3
916.	P3	+P2-	=P5	+H	3.000E+77	-18.90	165.15	!rxn860*3
917.	P3-	+P2	=P5	+H	1.000E+77	-18.90	165.15	!rxn861
918.	P5	+H	=P5-	+H2	6.460E+07	2.095	66.29	!rxn678*2
919.	P5-	+H	=P5		2.340E+33	-5.57	36.65	!rxn679*2
920.	P2-	+P2-	=P4		3.564E+43	-8.83	57.87	!rxn458*6
921.	P2-	+P2-	=P4-	+H	5.160E+14	0.50	145.69	!rxn859*2
922.	C18H12	>coke1	+H2		2.500E+06	0.00	105.00	
923.	coke1	>coke2	+5 H		5.000E+03	0.00	105.00	

References

- Aguilera-Iparraguirre, J., Klopper W. Density Functional Theory Study of the Formation of Naphthalene and Phenanthrene from Reactions of Phenyl with Vinyl- and Phenylacetylene. *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 139-145.
- Allara, DL, Shaw, R. A Compilation of Kinetic-Parameters for the Thermal-Degradation of Normal-Alkane Molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1980;9(3):523-59.
- Appel, J, Bockhorn, H, Frenklach, M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C-2 hydrocarbons. *Combustion and Flame* 2000;121(1-2):122-36.
- Arends, I, Louw, R, Mulder, P. Kinetic-Study of the Thermolysis of Anisole in a Hydrogen Atmosphere. *Journal of Physical Chemistry* 1993;97(30):7914-25.
- Baulch, DL, Cobos, CJ, Cox, RA, Frank, P, Hayman, G, Just, T, Kerr, JA, Murrells, T, Pilling, MJ, Troe, J, Walker, RW, Warnatz, J. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling Supplement-I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1994;23(6):847-1033.
- Belmekki, N, Glaude, PA, Da Costa, I, Fournet, R, Battin-Leclerc, F. Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne. *International Journal of Chemical Kinetics* 2002;34(3):172-83.
- Benson, SW. Radical Processes in the Pyrolysis of Acetylene. *International Journal of Chemical Kinetics* 1992;24(3):217-37.
- Berho, F, Rayez, MT, Lesclaux, R. UV absorption spectrum and self-reaction kinetics of the cyclohexadienyl radical, and stability of a series of cyclohexadienyl-type radicals. *Journal of Physical Chemistry A* 1999;103(28):5501-09.
- Bohland, T, Heberger, K, Temps, F, Wagner, HG. The Reaction of $\text{CH}_2(\text{X}3\text{b}1)$ with C_6H_6 . *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 1989;93(1):80-87.
- Brand, U, Hippler, H, Lindemann, L, Troe, J. C-C and C-H Bond Splits of Laser-Excited Aromatic-Molecules .1. Specific and Thermally Averaged Rate Constants. *Journal of Physical Chemistry* 1990;94(16):6305-16.
- Braun-Unkloff, M, Kurz, A, Frank, P, High Temperature Pyrolysis of Vinylacetylene, 17th Int. Symp. on Shock Tubes and Waves, 1989, p. 489.
- Brouwer, L, Troe, J. Thermal-Isomerization of Azulene to Naphthalene in Shock-Waves. *International Journal of Chemical Kinetics* 1988;20(5):379-86.
- Böhland, T, Temps, F, Wagner, HG, Kinetics of the Reactions of $\text{CH}_2(\text{X}3\text{B}1)$ -Radicals with C_2H_2 and C_4H_2 in the Temperature Range $296\text{ K} < T < 700\text{ K}$., *Combust. Inst.*, 1986, p. 841-50.
- Chanmugathas, C, Heicklen, J. Pyrolysis of Acetylene-Vinylacetylene Mixtures between 400-Degrees-C and 500-Degrees-C. *International Journal of Chemical Kinetics* 1986;18(6):701-18.
- Chevalier, C, Warnatz, J, Melenk, H. Automatic-Generation of Reaction-Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 1990;94(11):1362-67.
- Clark, WD, Price, SJ. Free-Radical and Molecular Processes in Pyrolysis of Ethylbenzene. *Canadian Journal of Chemistry* 1970;48(7):1059-&.
- Cole, JA, Bittner, JD, Longwell, JP, Howard, JB. Formation Mechanisms of Aromatic-Compounds in Aliphatic Flames. *Combustion and Flame* 1984;56(1):51-70.
- Colket, M, The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single-Pulse Shock Tube, *Combust. Inst.*, 1986, p. 851-64.

- Colket, MB, Seery, DJ. Reaction Mechanisms for Toluene Pyrolysis. *Proc. Combust. Inst.* 1994;25:883-91.
- Da Costa, I, Fournet, R, Billaud, F, Battin-Leclerc, F. Experimental and modeling study of the oxidation of benzene. *International Journal of Chemical Kinetics* 2003;35(10):503-24.
- Dagaut, P, Boettner, JC, Cathonnet, M. Methane Oxidation - Experimental and Kinetic Modeling Study. *Combustion Science and Technology* 1991;77(1-3):127-48.
- Dagaut, P, Cathonnet, M, Aboussi, B, Boettner, JC. Allene Oxidation in Jet-Stirred Reactor - a Kinetic Modeling Study. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* 1990;87(6):1159-72.
- Dayma, G, Glaude, RA, Fournet, R, Battin-Leclerc, F. Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene. *International Journal of Chemical Kinetics* 2003;35(7):273-85.
- Dean, AM. Predictions of Pressure and Temperature Effects Upon Radical-Addition and Recombination Reactions. *Journal of Physical Chemistry* 1985;89(21):4600-08.
- Dean, AM. Detailed Kinetic Modeling of Autocatalysis in Methane Pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry* 1990;94(4):1432-39.
- Dean, AM, Westmoreland, PR. Bimolecular Qrrk Analysis of Methyl Radical Reactions. *International Journal of Chemical Kinetics* 1987;19(3):207-28.
- Dente, M, Ranzi, E, in L.F. Albright, B.L. Crynes, W.H. Corcoran (Eds.), *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. Academic Press, New York, 1983, p. 133.
- Diau, EW, Lin, MC, Melius, CF. A Theoretical-Study of the $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ Reaction. *Journal of Chemical Physics* 1994;101(5):3923-27.
- Duran, RP, Amorebieta, VT, Colussi, AJ. Lack of Kinetic Hydrogen Isotope Effect in Acetylene Pyrolysis. *International Journal of Chemical Kinetics* 1989;21(9):847-58.
- Ellis, RJ, Frey, HM. Thermal Unimolecular Isomerisation of Bicyclo[3,1,0]Hex-2-Ene and Decomposition of Cyclohexa-1,4-Diene. *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* 1966(5):553-&.
- Emdee, JL, Brezinsky, K, Glassman, I. A Kinetic-Model for the Oxidation of Toluene near 1200-K. *Journal of Physical Chemistry* 1992;96(5):2151-61.
- Fahr, A, Laufer, A, Klein, R, Braun, W. Reaction-Rate Determinations of Vinyl Radical Reactions with Vinyl, Methyl, and Hydrogen-Atoms. *Journal of Physical Chemistry* 1991;95(8):3218-24.
- Fahr, A, Laufer, AH, Tardy, DC. Pressure effect on CH_3 and C_2H_3 cross-radical reactions. *Journal of Physical Chemistry A* 1999;103(42):8433-39.
- Fahr, A, Stein, SE. Reactions of vinyl and phenyl radicals with ethyne, ethene and benzene. *Proc. Combust. Inst.* 1988;22:1023-29.
- Fournet, R, Bauge, JC, Battin-Leclerc, F. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. *International Journal of Chemical Kinetics* 1999;31(5):361-79.
- Frank, P, Just, T, High temperature kinetics of ethylene-oxygen reaction, 14th Int. Symp. Shock Tubes Waves, 1984, p. 706.
- Frenklach, M, Warnatz, J. Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame. *Combustion Science and Technology* 1987;51(4-6):265-83.
- Harris, SJ, Weiner, AM, Blint, RJ. Formation of Small Aromatic-Molecules in a Sooting Ethylene Flame. *Combustion and Flame* 1988;72(1):91-109.
- Heyberger, B, Belmekki, N, Conraud, V, Glaude, PA, Fournet, R, Battin-Leclerc, F. Oxidation of small alkenes at high temperature. *International Journal of Chemical Kinetics* 2002;34(12):666-77.
- Hidaka, Y, Higashihara, T, Ninomiya, N, Masaoka, H, Nakamura, T, Kawano, H. Shock tube and modeling study of 1,3-butadiene pyrolysis. *International Journal of Chemical Kinetics* 1996;28(2):137-51.
- Hidaka, Y, Higashihara, T, Ninomiya, N, Oki, T, Kawano, H. Thermal-Isomerization and Decomposition of 1,2-Butadiene in Shock-Waves. *International Journal of Chemical Kinetics* 1995;27(4):331-41.

- Hidaka, Y, Higashihara, T, Ninomiya, N, Oshita, H, Kawano, H. Thermal-Isomerization and Decomposition of 2-Butyne in Shock-Waves. *Journal of Physical Chemistry* 1993;97(42):10977-83.
- Hidaka, Y, Nakamura, T, Miyauchi, A, Shiraishi, T, Kawano, H. Thermal-Decomposition of Propyne and Allene in Shock-Waves. *International Journal of Chemical Kinetics* 1989;21(8):643-66.
- Hidaka, Y, Nakamura, T, Tanaka, H, Jinno, A, Kawano, H, Higashihara, T. Shock-Tube and Modeling Study of Propene Pyrolysis. *International Journal of Chemical Kinetics* 1992;24(9):761-80.
- Hidaka, Y, Shiba, S, Takuma, H, Suga, M. Thermal-Decomposition of Ethane in Shock-Waves. *International Journal of Chemical Kinetics* 1985;17(4):441-53.
- Karni, M, Oref, I, Barzilaigilboa, S, Lifshitz, A. Isomerization of Cyclopropene to Allene and Propyne at Elevated-Temperatures - Experimental, Abinitio, and Model-Calculations. *Journal of Physical Chemistry* 1988;92(24):6924-29.
- Kern, RD, Singh, HJ, Wu, CH. Thermal-Decomposition of 1,2 Butadiene. *International Journal of Chemical Kinetics* 1988;20(9):731-47.
- Kern, RD, Xie, K, Chen, H. The Reactions of Propargyl Chloride and 1,5-Hexadiyne Behind Reflected Shock-Waves. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 1991;202:68-FUEL.
- Kiefer, JH, Wei, HC, Kern, RD, Wu, CH. The High-Temperature Pyrolysis of 1,3-Butadiene - Heat of Formation and Rate of Dissociation of Vinyl Radical. *International Journal of Chemical Kinetics* 1985;17(2):225-53.
- Knyazev, VD, Slagle, IR. Kinetics of the reactions of allyl and propargyl radicals with CH₃. *Journal of Physical Chemistry A* 2001;105(13):3196-204.
- Konar, RS, Marshall, RM, Purnell, JH. Initiation of Isobutane Pyrolysis. *Transactions of the Faraday Society* 1968;64(542P):405-&.
- Leung, KM, Lindstedt, RP. Detailed Kinetic Modeling of C-1-C-3 Alkane Diffusion Flames. *Combustion and Flame* 1995;102(1-2):129-60.
- Lindstedt, RP, Maurice, LQ. Detailed kinetic modelling of toluene combustion. *Combustion Science and Technology* 1996;120(1-6):119-67.
- Louw, R, Lucas, HJ. Vapor-Phase Chemistry of Arenes .1. Thermolysis of Benzene and Derivatives - Effect of Additives - Evidence for Free-Radical Chain Processes. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* 1973;92(1):55-71.
- Lundgard, R, Heicklen, J. Pyrolysis of Vinylacetylene between 300-Degrees-C and 450-Degrees-C. *International Journal of Chemical Kinetics* 1984;16(2):125-48.
- Marinov, NM, Pitz, WJ, Westbrook, CK, Castaldi, MJ, Senkan, SM. Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames. *Combustion Science and Technology* 1996;116(1-6):211-87.
- Mebel, AM, Lin, MC, Chakraborty, D, Park, J, Lin, SH, Lee, YT. Ab initio molecular orbital/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory study of multichannel rate constants for the unimolecular decomposition of benzene and the H+C₆H₅ reaction over the ground electronic state. *Journal of Chemical Physics* 2001;114(19):8421-35.
- Mebel, AM, Lin, MC, Yu, T, Morokuma, K. Theoretical study of potential energy surface and thermal rate constants for the C₆H₅+H-2 and C₆H₆+H reactions. *Journal of Physical Chemistry A* 1997;101(17):3189-96.
- Miller, JA, Melius, CF. Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic-Compounds in Flames of Aliphatic Fuels. *Combustion and Flame* 1992;91(1):21-39.
- Moskaleva, LV, Lin, MC. Unimolecular isomerization/decomposition of cyclopentadienyl and related bimolecular reverse process: Ab initio MO/statistical theory study. *Journal of Computational Chemistry* 2000;21(6):415-25.
- Orchard, SW, Thrush, BA. Photochemical Studies of Unimolecular Processes .6. Unimolecular Reactions of C₆H₈ Isomers and Interpretation of Their Photolyses. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 1974;337(1609):257-74.

- Park, J, Burova, S, Rodgers, AS, Lin, MC. Experimental and theoretical studies of the $C_6H_5 + C_6H_6$ reaction. *Journal of Physical Chemistry A* 1999;103(45):9036-41.
- Park, J, Lin, MC. Kinetics for the recombination of phenyl radicals. *Journal of Physical Chemistry A* 1997;101(1):14-18.
- Pope, CJ, Miller, JA. Exploring old and new benzene formation pathways in low-pressure premixed flames of aliphatic fuels. *Proceedings of the Combustion Institute* 2000;28:1519-27.
- Porter, G, Steinfeld, J. Rate of Dimerisation of Gaseous Benzyne. *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* 1968(4):877-&.
- Rao, VS, Skinner, GB. Study of the High-Temperature Pyrolysis of Propene by Determination of H-Atoms and D-Atoms Formed from Partially Deuterated Propenes Heated Behind Shock-Waves. *Journal of Physical Chemistry* 1989;93(5):1869-76.
- Richter, H, Howard, JB. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002;4(11):2038-55.
- Richter, H, Mazzyar, OA, Sumathi, R, Green, WH, Howard, JB, Bozzelli, JW. Detailed kinetic study of the growth of small polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. 1-naphthyl plus ethyne. *Journal of Physical Chemistry A* 2001;105(9):1561-73.
- Rickborn, SF, Rogers, DS, Ring, MA, Oneal, HE. Kinetic and Product Studies of the Thermal-Decomposition of Dimethylsilane in a Single-Pulse Shock-Tube and in a Stirred Flow Reactor. *Journal of Physical Chemistry* 1986;90(3):408-14.
- Ritter, ER, Bozzelli, JW, Dean, AM. Kinetic-Study on Thermal-Decomposition of Chlorobenzene Diluted in H-2. *Journal of Physical Chemistry* 1990;94(6):2493-504.
- Rowley, D, Steiner, H. Kinetics of diene reactions at high temperatures. *Discuss. Faraday Soc.* 1951;10:198-213.
- Roy, K, C., H, Frank, P, Slutsky, VG, Just, T. High-Temperature Investigations on the Pyrolysis of Cyclopentadiene. *Proc. Combust. Inst.* 1998;27:329-36.
- Sato, K, Hidaka, Y. Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation. *Combustion and Flame* 2000;122(3):291-311.
- Sauer, MC, Mani, I. Rate Constants and Transient Spectra in Gas-Phase Reactions of Hydrogen Atoms . Substituents Effects in Monosubstituted Benzenes. *Journal of Physical Chemistry* 1970;74(1):59-&.
- Scherer, S, Just, T, Frank, P. High-temperature investigations on pyrolytic reactions of propargyl radicals. *Proceedings of the Combustion Institute* 2000;28:1511-18.
- Seakins, PW, Robertson, SH, Pilling, MJ, Slagle, IR, Gmurczyk, GW, Bencsura, A, Gutman, D, Tsang, W. Kinetics of the Unimolecular Decomposition of Iso- C_3H_7 - Weak Collision Effects in Helium, Argon, and Nitrogen. *Journal of Physical Chemistry* 1993;97(17):4450-58.
- Tabayashi, K, Bauer, SH. Early Stages of Pyrolysis and Oxidation of Methane. *Combustion and Flame* 1979;34(1):63-83.
- Tsang, W. Thermal-Stability of Cyclohexane and 1-Hexene. *International Journal of Chemical Kinetics* 1978;10(11):1119-38.
- Tsang, W. Chemical Kinetic Data-Base for Combustion Chemistry .3. Propane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988;17(2):887-952.
- Tsang, W, Hampson, RF. Chemical Kinetic Database for Combustion Chemistry .1. Methane and Related-Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1986;15(3):1087-279.
- Wagner, HG, Zellner, R. Reactions of Hydrogen-Atoms with Unsaturated C_3 Hydrocarbons .2. Reaction of H Atoms with Methylacetylene. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie* 1972;76(6):518-&.
- Wang, H, Frenklach, M. Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals. *Journal of Physical Chemistry* 1994;98(44):11465-89.
- Wang, H, Frenklach, M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame* 1997;110(1-2):173-221.
- Warnatz, J, in W.C.J. Gardiner (Ed.), *Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1984, p. 197.

Warnatz, J, Bockhorn, H, Möser, A, Wenz, HW, Experimental Investigations and Computational Simulation of Acetylene-Oxygen Flames from Near Stoichiometric to Sooting Conditions, Combust. Inst., 1982, p. 197-209.

Weissman, M, Benson, SW. Mechanism of Soot Initiation in Methane Systems. Progress in Energy and Combustion Science 1989;15(4):273-85.

Westbrook, CK, Pitz, WJ. A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction-Mechanism for Oxidation and Pyrolysis of Propane and Propene. Combustion Science and Technology 1984;37(3-4):117-52.

Westmoreland: Experimental and Theoretical Analysis of Oxidation and Growth Chemistry in a Fuel-Rich Acetylene Flame, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1986.

Westmoreland, PR, Dean, AM, Howard, JB, Longwell, JP. Forming Benzene in Flames by Chemically Activated Isomerization. Journal of Physical Chemistry 1989;93(25):8171-80.

Wing, T. Chemical Kinetic Data-Base for Combustion Chemistry .5. Propene. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1991;20(2):221-73.

Yu, T, Lin, MC. Kinetics of Phenyl Radical Reactions Studied by the Cavity-Ring-Down Method. Journal of the American Chemical Society 1993;115(10):4371-72.

Zhang, HX, Ahonkhai, SI, Back, MH. Rate Constants for Abstraction of Hydrogen from Benzene, Toluene, and Cyclopentane by Methyl and Ethyl Radicals over the Temperature-Range 650-770-K. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie 1989;67(10):1541-49.

Zhang, HY, McKinnon, JT. Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion. Combustion Science and Technology 1995;107(4-6):261-300.





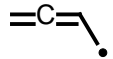
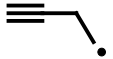




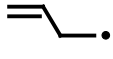





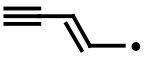


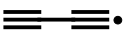

Zhong, X, Bozzelli, JW. Thermochemical and kinetic analysis of the H, OH, HO₂, O, and O-2 association reactions with cyclopentadienyl radical. Journal of Physical Chemistry A 1998;102(20):3537-55.


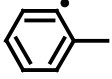

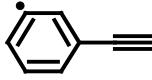
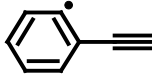
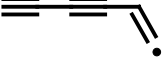

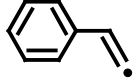

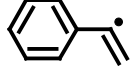

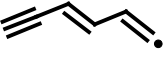
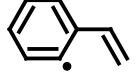
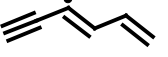
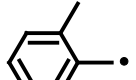
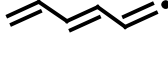

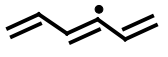
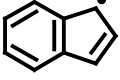

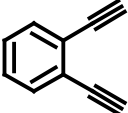
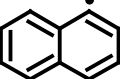
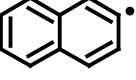

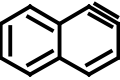
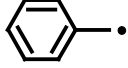
Ziegler, I, Fournet, R, Marquaire, PM. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon - Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2005;73(2):212-30.

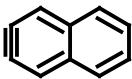
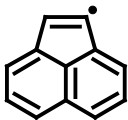
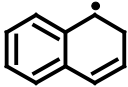
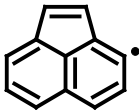
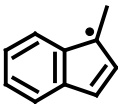
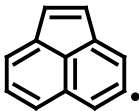
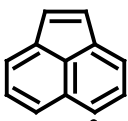
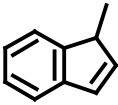
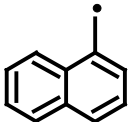
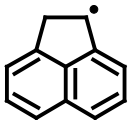
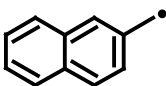

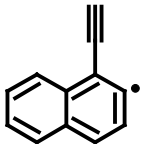
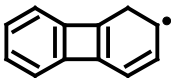
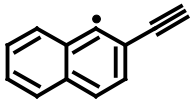
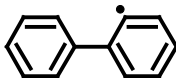
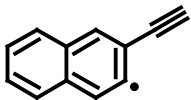
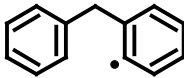
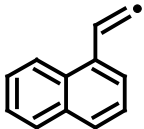
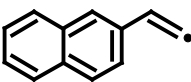
Ziegler, I, Fournet, R, Marquaire, PM. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon - Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2005;73(2):231-47.

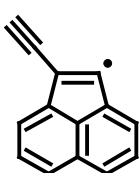
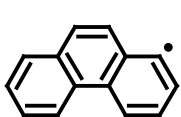
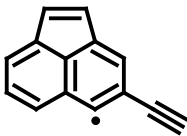
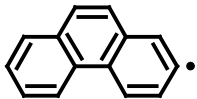
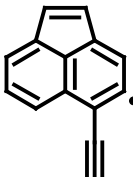
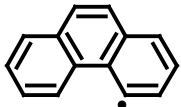
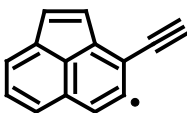
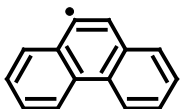
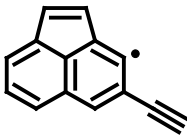
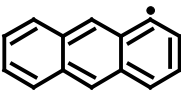
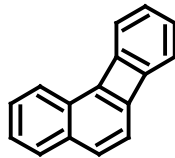
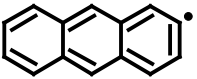
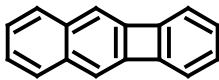
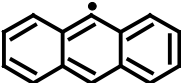
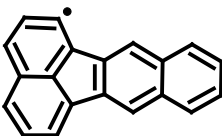
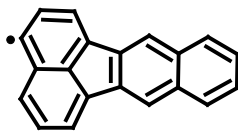
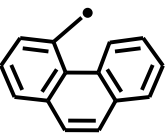
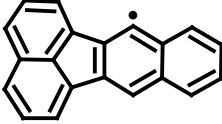
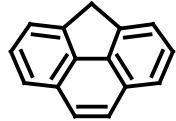
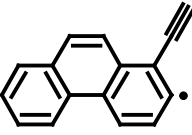
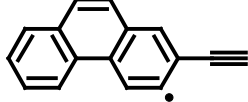
Table S2. Species involved in the mechanism of benzene pyrolysis

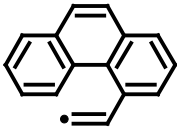
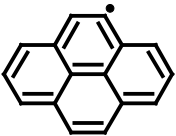
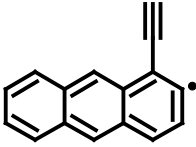
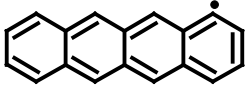
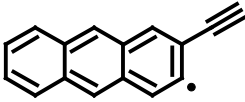
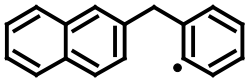
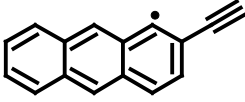
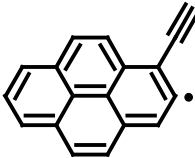
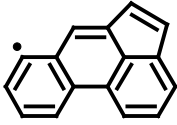
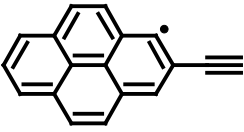
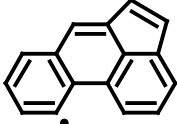
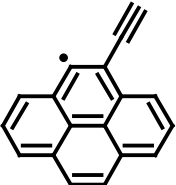
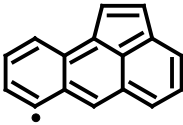
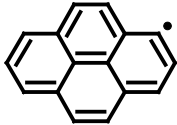
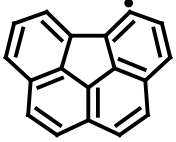
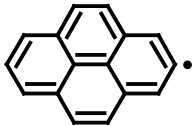
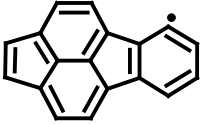
Table S1 および Table S3 で用いた化合物名 (abbreviation) は以下 Table S2 の化合物 (Formula or name) に相当する。既往のモデルでは、水素ラジカルから始まり、最大で 6 環が縮合した炭化水素 (CPBFL*) までのラジカル種を含んだ 241 化学種を考慮している。なお、P4、P4-、P5、P5-、coke1、および coke2 の化合物名に相当する化合物は、第 3 章で報告した研究において、新たに追加した化合物であり、P4、P4-、P5、および P5- は異性体も含んだベンゼンオリゴマーを示す。さらに、coke1 は、triphenylene (Table S2 中の化合物名: A4T) から水素が 1 モル脱離した化合物を示し、coke2 は、coke1 から 5 モルの水素ラジカルが脱離した化合物を示す。したがって、本研究では合計 247 化学種を考慮する反応モデルを新たに構築していることとなる。

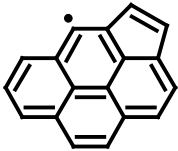
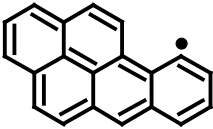
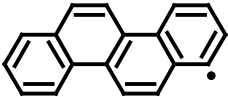
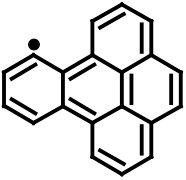
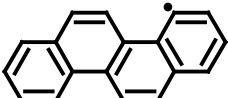
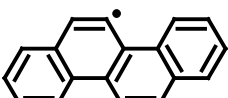
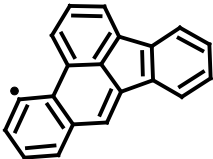
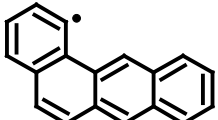
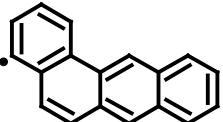
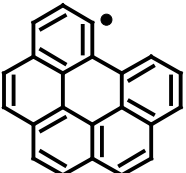
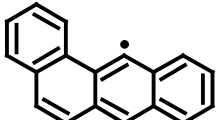
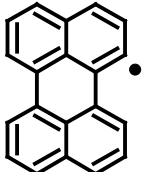
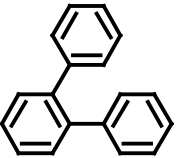
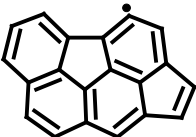
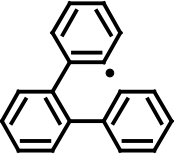
abbreviation	Formula or name	N-C4H3	
H			
H2		I-C4H3	
C		C4H4	vinylacetylene
CH			
1CH2	methylene (singlet)	N-C4H5	
3CH2	methylene (triplet)		
CH3		I-C4H5	
CH4			
C2		C4H512	
C2H		N-C4H51	
C2H2			
C2H3		I-C4H51	
C2H4		C4H52	
C2H5		C4H6	1,3-butadiene
C2H6		C4H612	1,2-butadiene
C3H2		C4H61	1-butyne
C3H3		C4H62	2-butyne
AC3H4	allene	I-C4H7	
PC3H4	propyne		
CYC3H4	cyclopropene	N-C4H7	
AC3H5		C4H8	1-butene
		C5H4	cyclopentatriene
TC3H5		L-C5H4	1,2-pentadiene-4-yne
SC3H5		C5H5	
C3H6	propene		
N-C3H7		L-C5H5	
I-C3H7		C5H4H	
C3H8	propane		
C4H		C5H6	cyclopentadiene
C4H2	diacetylene	C5H7	

L-C5H7		C6H4CH3	
C5H8	cyclopentene	C7H8	toluene
L-C5H8	1,4-pentadiene	C8H2	tetraacetylene
C6H		A1C2H-	
C6H2	triacetylene	A1C2H*	
C6H3		A1C2H	phenylacetylene
C-C6H4		N-A1C2H2	
L-C6H4		I-A1C2H2	
C6H5		C8H8	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
N-C6H5		A1C2H3*	
I-C6H5		A1C2H3	styrene
C6H6	benzene	A1C2H5	ethylbenzene
L-C6H6	1,3-hexadiene-5-yne	ACH3CH2	
N-C6H7		ACH3CH3	xylene
C-C6H7		C8H12	4-Vinylcyclohexene
I-C6H7		C9H7	
C5H4CH3		C9H8	indene
L-C6H8	hexatriene	A1C2H)2	
C6H813	1,3-cyclohexadiene	A2-1	
C6H814	1,4-cyclohexadiene	A2-2	
C5H5CH3		A2T1	
1-C6H12	1-hexene		
C-C6H12	cyclohexane		
4m1pent	4-methyl-1-pentene		
C7H7			

A2T2		A2C2H5	ethylnaphthalene
A2	naphthalene	A2R5-1	
C10H9		A2R5-3	
indylCH3		A2R5-4	
C10H10	1,2-dihydronaphthalene	A2R5-5	
indeneCH3		A2R5	acenaphthylene
A2CH2-1		HA2R5	
A2CH2-2		A2R5H2	acenaphthene
A2CH3-1	1-methylnaphthalene	A2C2H)2	1,2-diethynylnaphthalene
A2CH3-2	2-methylnaphthalene	BIPHEN	
A2C2H-1*		BIPHENH	
A2C2H-2*		P2-	
A2C2H-23		P2	biphenyl
A2C2H-1	1-ethynylnaphthalene	BENZYL B*	
A2C2H-2	2-ethynylnaphthalene	BENZYL B	benzylbenzene
A2C2H2-1		fluorene	fluorene
A2C2H2-2		A2R5E-1	1-ethynylacenaphthylene
A2C2H3-2	2-vinylnaphthalene	A2R5E-3	3-ethynylacenaphthylene
		A2R5E-4	4-ethynylacenaphthylene
		A2R5E-5	5-ethynylacenaphthylene

A2R5E12		A3-1	
A2R5E45		A3-2	
A2R5E54		A3-4	
A2R5E34		A3-9	
A2R5E43		A3L-1	
A2C6H4-1		A3L-2	
A2C6H4-2		A3L-9	
A2C6H5-2	2-phenylnaphthalene	A3	phenanthrene
FLTHN-1		A3L	anthracene
FLTHN-3		A3CH2	
FLTHN-7		A3CH2R	cyclopenta[def]phenanthrene
FLTHN	fluoranthene	A3CH3	
		A3C2H-1*	4-methylphenanthrene
		A3C2H-1	
		A3C2H-2*	1-ethynylphenanthrene
		A3C2H-2	
			2-ethynylphenanthrene

A3C2H-4	4-ethynylphenanthrene		
A3C2H2-4		A4-4	
		A4	pyrene
A3LE-1P		A4L*	
		A4L	naphthalene
		C17H12	benzo[b]fluorene
A3LE-2P		BENZNAP*	
A3LE-2S		BENZNAP	2-benzylanthracene
A3LE-1	1-ethynylanthracene	A4C2H-1*	
A3LE-2	2-ethynylanthracene		
A3R5-7		A4C2H-2*	
A3R5-10		A4C2H-4*	
A3R5	acephenanthrylene		
A3LR5*		A4C2H-1	1-ethynylpyrene
	not distinguished radical positions	A4C2H-2	2-ethynylpyrene
		A4C2H-4	4-ethynylpyrene
A3LR5	aceanthrylene		
A4-1		BGHIF-	
		BGHIF	benzo[ghi]fluoranthene
A4-2		CPCDFL*	
		CPCDFL	cyclopenta[cd]fluoranthene

CPCDA4*		BAPYR*	
CPCDA4	cyclopenta[cd]pyrene	BAPYR	benzo[a]pyrene
CRYSN-1		BEPYR*	
CRYSN-4		BEPYR	benzo[e]pyrene
CRYSN-5		BBFLTHN*	
CRYSN	chrysene	BBFLTHN	benzo[b]fluoranthene
BAA3L-1		BKFLTHN	benzo[k]fluoranthene
		ANTHAN	anthanthracene
		INA4	indeno[1,2,3-cd]pyrene
BAA3L-12		BGHIPE*	
BAA3L-4		BGHIPE	benzo[ghi]perylene
BAA3L	benzo[a]anthracene	CORONEN	coronene
		CH3COCH3	acetone
		CH3CO	
		CH3COCH2	
		CH2CO	
		CO	
PERYLN*		P3	
PERYLN	perylene		
CPBFL*			
CPBFL	cyclopenta[cd]benzo[ghi]fluoranthene	P3-	
DCPA4	dicyclopenta[cd,fg]pyrene		

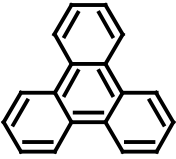
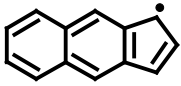
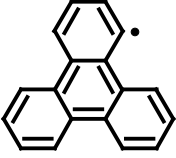
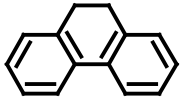
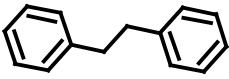
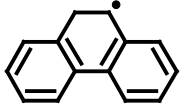
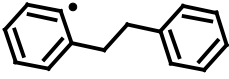
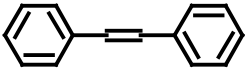
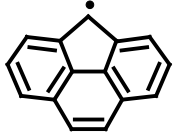
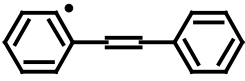
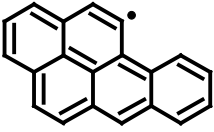
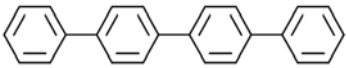
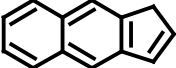
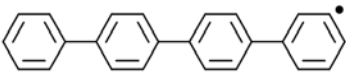
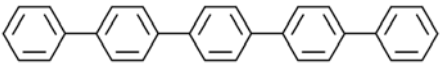
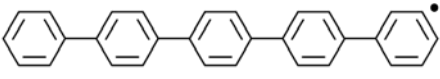
A4T		BFinden-	
A4T-		A3H2	
BBNZYL		HA3	
BBNZYL-		DPETE	
A3CH2R-		DPETE*	
BAPYR-2		P4	
BFinden		P4-	
		P5	
		P5-	
		coke1	$C_{18}H_{10}$
		coke2	$C_{18}H_5$

Table S3. Thermodynamic data

Table S3 中に示す熱力学物性値は、以下に示す“the NASA polynomials format”に基づいて与えられている。

$$C_p/R = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$H/RT = a_1 + a_2 T/2 + a_3 T^2/3 + a_4 T^3/4 + a_5 T^4/5 + a_6/T$$

$$S/R = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 T^2/2 + a_4 T^3/3 + a_5 T^4/4 + a_7$$

ここで、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 、 a_6 、および a_7 は、NASA の熱力学データとして与えられている係数を示す。 C_p 、 R 、 H 、and S はそれぞれ、比熱、気体定数、エンタルピー、およびエントロピーを示す。各化合物の物性値一覧において、最初の 7 個の数字 (2 行目の 5 個および 3 行目の左より 2 個の数字) は高温条件下における $a_1 \sim a_7$ の値を示す。なお、高温条件とは、 $T = 1000$ K 以上、もしくは 1 行目の一番右の値以上の温度 (上限値は 1 行目の右から 2 番目の値) を意味する。一方、上記 7 個の数字に続く、次の 7 個の数字は、低温条件下における各々 $a_1 \sim a_7$ の値を示す。なお、低温条件とは、 $T = 1000$ K 以下、もしくは 1 行目の一番右の値以下の温度 (下限値は 1 行目の右から 3 番目の値) を意味する。これらの熱力学データは、反応エンタルピーの算出や、可逆反応の場合の逆反応の速度パラメーターの算出に使用する。

H	120186H	1	G	0300.00	5000.00	1000.00	1		
	0.025000000E+02	0.000000000E+00	0.000000000E+00	0.000000000E+00	0.000000000E+00		2		
	0.02547162E+06	-0.04601176E+01	0.025000000E+02	0.000000000E+00	0.000000000E+00		3		
	0.000000000E+00	0.000000000E+00	0.02547162E+06	-0.04601176E+01			4		
H2	121286H	2	G	0300.00	5000.00	1000.00	1		
	0.02991423E+02	0.07000644E-02	-0.05633828E-06	-0.09231578E-10	0.15827519E-14		2		
	-0.08350340E+04	-0.13551101E+01	0.03298124E+02	0.08249441E-02	-0.08143015E-05		3		
	-0.09475434E-09	0.04134872E-11	-0.10125209E+04	-0.03294094E+02			4		
CH	J12/67C	1H	1	0	OG	300.000	5000.000	1369.000	01
	2.20706417E+00	2.17820794E-03	-5.92723266E-07	7.14204458E-11	-3.20736669E-15				2
	7.09259642E+04	9.23709684E+00	3.50131519E+00	-4.28180162E-04	1.29559961E-06				3
	-5.04869889E-10	5.75699778E-14	7.04291581E+04	2.12836125E+00					4
C	121086C	1	G	0300.00	5000.00	1000.00	1		
	0.02602087E+02	-0.01787081E-02	0.09087041E-06	-0.11499333E-10	0.03310844E-14				2
	0.08542154E+06	0.04195177E+02	0.02498584E+02	0.08085776E-03	-0.02697697E-05				3
	0.03040729E-08	-0.11066518E-12	0.08545878E+06	0.04753459E+02					4
C2	121286C	2	G	0300.00	5000.00	1000.00	1		
	0.04135978E+02	0.06531618E-03	0.01837099E-05	-0.05295085E-09	0.04712137E-13				2
	0.09967272E+06	0.07472923E+01	0.06996045E+02	-0.07400601E-01	0.03234703E-04				3
	0.04802535E-07	-0.03295917E-10	0.09897487E+06	-0.13862268E+02					4
3CH2	CH2	120186C	1H	2	G	0250.00	4000.00	1000.00	1
	0.03636407E+02	0.01933056E-01	-0.01687016E-05	-0.10098994E-09	0.01808255E-12				2
	0.04534134E+06	0.02156560E+02	0.03762237E+02	0.11598191E-02	0.02489585E-05				3
	0.08800836E-08	-0.07332435E-11	0.04536790E+06	0.01712577E+02					4
CH3	121286C	1H	3	G	0300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.02844051E+02	0.06137974E-01	-0.02230345E-04	0.03785161E-08	-0.02452159E-12				2
	0.16437809E+05	0.05452697E+02	0.02430442E+02	0.11124099E-01	-0.01680220E-03				3
	0.16218288E-07	-0.05864952E-10	0.16423781E+05	0.06789794E+02					4
C2H	20387C	2H	1	G	0300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.04427688E+02	0.02216268E-01	-0.06048952E-05	0.09882517E-09	-0.07351179E-13				2
	0.06590415E+06	-0.11994418E+01	0.03050667E+02	0.06051674E-01	-0.04956634E-04				3
	0.02804159E-07	-0.08193332E-11	0.06630011E+06	0.05954361E+02					4
1CH2	CH2(S)	31287C	1H	2	G	0300.00	4000.00	1000.00	1
	0.03552888E+02	0.02066788E-01	-0.01914116E-05	-0.11046733E-09	0.02021349E-12				2
	0.04984975E+06	0.01686570E+02	0.03971265E+02	-0.01699088E-02	0.10253689E-05				3
	0.02492550E-07	-0.01981266E-10	0.04989367E+06	0.05753207E+00					4
CH4	121286C	1H	4	G	0300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.01683478E+02	0.10237236E-01	-0.03875128E-04	0.06785585E-08	-0.04503423E-12				2
	-0.10080787E+05	0.09623395E+02	0.07787415E+01	0.01747668E+00	-0.02783409E-03				3
	0.03049708E-06	-0.12239307E-10	-0.09825229E+05	0.13722195E+02					4

C2H3	12787C	2H	3	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.05933468E+02	0.04017745E-01	-0.03966739E-05	-0.14412666E-09	0.02378643E-12				2
0.03185434E+06	-0.08530313E+02	0.02459276E+02	0.07371476E-01	0.02109872E-04				3
-0.13216421E-08	-0.11847838E-11	0.03335225E+06	0.11556202E+02					4
C2H4	121286C	2H	4	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.03528418E+02	0.11485185E-01	-0.04418385E-04	0.07844600E-08	-0.05266848E-12				2
0.04428288E+05	0.02230389E+02	-0.08614880E+01	0.02796162E+00	-0.03388677E-03				3
0.02785152E-06	-0.09737879E-10	0.05573046E+05	0.02421148E+03					4
C2H5	12387C	2H	5	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.07190480E+02	0.06484077E-01	-0.06428064E-05	-0.02347879E-08	0.03880877E-12				2
0.10674549E+05	-0.14780892E+02	0.02690701E+02	0.08719133E-01	0.04419838E-04				3
0.09338703E-08	-0.03927773E-10	0.12870404E+05	0.12138195E+02					4
C2H6	121686C	2H	6	G	0300.00	4000.00	1000.00	1
0.04825938E+02	0.13840429E-01	-0.04557258E-04	0.06724967E-08	-0.03598161E-12				2
-0.12717793E+05	-0.05239506E+02	0.14625388E+01	0.15494667E-01	0.05780507E-04				3
-0.12578319E-07	0.04586267E-10	-0.11239176E+05	0.14432295E+02					4
C3H3	CBS-Q 07/01	C	3H	3	0	OG	300.000 5000.000 1399.000	01
7.94177928E+00	6.56431205E-03	-2.20216433E-06	3.37244600E-10	-1.93731594E-14				2
3.81804347E+04	-1.71608754E+01	3.12233555E+00	2.05585341E-02	-1.84097932E-05				3
8.95184857E-09	-1.74881526E-12	3.96247015E+04	7.82530195E+00					4
AC3H4	CBS-Q 07/01	C	3H	4	0	OG	300.000 5000.000 1396.000	01
7.36527254E+00	9.62565331E-03	-3.26467671E-06	5.03874644E-10	-2.91102768E-14				2
1.85982067E+04	-1.74288340E+01	6.95812634E-01	2.57913420E-02	-1.87039189E-05				3
7.40198202E-09	-1.23404173E-12	2.08859781E+04	1.82324932E+01					4
PC3H4	CBS-Q 07/01	C	3H	4	0	OG	300.000 5000.000 1392.000	01
7.11491397E+00	9.82645736E-03	-3.33077307E-06	5.13817417E-10	-2.96726667E-14				2
1.86178445E+04	-1.53858170E+01	1.60534058E+00	2.23376550E-02	-1.45105551E-05				3
5.23665582E-09	-8.23908998E-13	2.06145602E+04	1.44102633E+01					4
CYC3H4	CBS-Q 07/01	C	3H	4	0	OG	300.000 5000.000 1401.000	01
7.28473872E+00	9.73465735E-03	-3.31215266E-06	5.12385485E-10	-2.96526304E-14				2
3.09394431E+04	-1.73773539E+01	1.22939571E+00	3.09278146E-02	-2.38345578E-05				3
9.66674389E-09	-1.60512013E-12	3.37639000E+04	2.78824025E+01					4
C3H6	CBS-Q 07/01	C	3H	6	0	OG	300.000 5000.000 1387.000	11
7.73785904E+00	1.39596866E-02	-4.75545933E-06	7.36165084E-10	-4.26202339E-14				2
-1.40361334E+03	-1.85888337E+01	5.04378184E-01	2.77642167E-02	-1.37928312E-05				3
2.93222496E-09	-1.47257700E-13	1.46448440E+03	2.14342779E+01					4
AC3H5	9/20/ 1	C	3H	5	0	OG	300.000 5000.000 1386.000	11
8.86768772E+00	1.09012389E-02	-3.80094606E-06	5.97727066E-10	-3.49892618E-14				2
1.61006315E+04	-2.50850368E+01	-3.34024311E-01	3.22991878E-02	-2.33490952E-05				3
8.99835085E-09	-1.46327673E-12	1.93614921E+04	2.44623002E+01					4
TC3H5	T 6/96C	3H	5	0	OG	200.000 6000.000 1000.		1
0.61101805E+01	0.14673395E-01	-0.53676822E-05	0.86904932E-09	-0.51932006E-13				2
0.25532442E+05	-0.83555712E+01	0.25544033E+01	0.10986798E-01	0.30174305E-04				3
-0.47253568E-07	0.19771073E-10	0.27150242E+05	0.13207592E+02	0.28582707E+05				4
SC3H5	T 6/96C	3H	5	0	OG	298.150 5000.000 1000.		1
0.61342175E+01	0.13325025E-01	-0.48645230E-05	0.83773904E-09	-0.55161424E-13				2
0.28626198E+05	-0.74112134E+01	0.22361012E+01	0.16387245E-01	0.76639733E-05				3
-0.19364818E-07	0.84155468E-11	0.30173536E+05	0.14806060E+02	0.31602007E+05				4
N-C3H7	9/20/ 1	C	3H	7	0	OG	300.000 5000.000 1386.000	21
8.87891888E+00	1.51926066E-02	-5.19821700E-06	8.07099695E-10	-4.68244711E-14				2
7.21999864E+03	-2.29020523E+01	4.89680103E-01	3.17745383E-02	-1.69420751E-05				3
4.27222899E-09	-3.88106071E-13	1.04955773E+04	2.33241310E+01					4
I-C3H7	CBS-Q 07/01	C	3H	7	0	OG	300.000 5000.000 1377.000	21
8.06493084E+00	1.57892582E-02	-5.38395757E-06	8.34070361E-10	-4.83151968E-14				2
6.51731879E+03	-1.86712366E+01	1.17930426E+00	2.59038017E-02	-7.66503542E-06				3
-1.444983669E-09	8.54637379E-13	9.55364184E+03	2.05067707E+01					4
C3H8	120186C	3H	8	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.07525217E+02	0.01889034E+00	-0.06283924E-04	0.09179373E-08	-0.04812410E-12				2
-0.16464548E+05	-0.01784390E+03	0.08969208E+01	0.02668986E+00	0.05431425E-04				3
-0.02126000E-06	0.09243330E-10	-0.13954918E+05	0.01935533E+03					4
C4H2	121686C	4H	2	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.09031407E+02	0.06047252E-01	-0.01948788E-04	0.02754863E-08	-0.13856080E-13				2
0.05294735E+06	-0.02385067E+03	0.04005191E+02	0.01981000E+00	-0.09865877E-04				3
-0.06635158E-07	0.06077413E-10	0.05424065E+06	0.01845736E+02					4
N-C4H3	H6W/94C	4H	3	0	OG	300.000 3000.000		1
0.54328279E+01	0.16860981E-01	-0.94313109E-05	0.25703895E-08	-0.27456309E-12				2
0.61600680E+05	-0.15673981E+01	-0.31684113E+00	0.46912100E-01	-0.68093810E-04				3
0.53179921E-07	-0.16523005E-10	0.62476199E+05	0.24622559E+02					4

I-C4H3	AB1/93C	4H	3	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.90978165E+01	0.92207119E-02	-0.33878441E-05	0.49160498E-09	-0.14529780E-13				2
	0.56600574E+05	-0.19802597E+02	0.20830412E+01	0.40834274E-01	-0.62159685E-04				3
	0.51679358E-07	-0.17029184E-10	0.58005129E+05	0.13617462E+02					4
C4H4	82489C	4H	4		G	0300.00	4000.00	1000.00	1
	0.10697773E+02	0.06982014E-01	-0.06567747E-05	-0.03884517E-08	0.07200946E-12				2
	0.03034803E+06	-0.03128430E+03	0.03233893E+02	0.01865634E+00	0.12703205E-05				3
	-0.09410096E-07	0.02956110E-10	0.03301097E+06	0.09922676E+02					4
C4H6	H6W/94C	4H	6	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.88673134E+01	0.14918670E-01	-0.31548716E-05	-0.41841330E-09	0.15761258E-12				2
	0.91338516E+04	-0.23328171E+02	0.11284465E+00	0.34369022E-01	-0.11107392E-04				3
	-0.92106660E-08	0.62065179E-11	0.11802270E+05	0.23089996E+02					4
I-C4H5	H6W/94C	4H	5	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.10229092E+02	0.94850138E-02	-0.90406445E-07	-0.12596100E-08	0.24781468E-12				2
	0.34642812E+05	-0.28564529E+02	-0.19932900E-01	0.38005672E-01	-0.27559450E-04				3
	0.77835551E-08	0.40209383E-12	0.37496223E+05	0.24394241E+02					4
I-C4H7	Burcat20008/83C	4H	7	0	OG	300.	3000.	1000.	1
	0.5521420E 01	0.2683684E-01	-0.1286430E-04	0.3088640E-08	-0.3030856E-12				2
	0.1198044E 05	-0.4482447E 01	-0.1080514E 01	0.4638686E-01	-0.3464697E-04				3
	0.1401374E-07	-0.2395040E-11	0.1375538E 05	0.2934466E 02					4
N-C4H7	9/21/ 1 C	4H	7		G	300.000	5000.000	1386.000	1
	1.20751223E+01	1.53848479E-02	-5.34522638E-06	8.38553838E-10	-4.90033930E-14				2
	1.02792066E+04	-4.16923478E+01	2.32429586E-01	4.23582063E-02	-2.93986340E-05				3
	1.09304927E-08	-1.73072388E-12	1.45426253E+04	2.22928497E+01					4
C4H8	120386C	4H	8		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.02053584E+02	0.03435050E+00	-0.15883196E-04	0.03308966E-07	-0.02536104E-11				2
	-0.02139723E+05	0.15543201E+02	0.11811380E+01	0.03085338E+00	0.05086524E-04				3
	-0.02465488E-06	0.11110192E-10	-0.01790400E+05	0.02106247E+03					4
C6H6	20387C	6H	6		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.12910740E+02	0.01723296E+00	-0.05024210E-04	0.05893497E-08	-0.01947521E-12				2
	0.03664511E+05	-0.05002699E+03	-0.03138012E+02	0.04723103E+00	-0.02962207E-04				3
	-0.03262819E-06	0.01718691E-09	0.08890031E+05	0.03657573E+03					4
C6H5	82489C	6H	5		G	0300.00	4000.00	1000.00	1
	0.15775887E+02	0.09651109E-01	-0.09429416E-05	-0.05469111E-08	0.10265216E-12				2
	0.03302698E+06	-0.06176280E+03	0.11435567E+00	0.03627324E+00	0.11582856E-05				3
	-0.02196964E-06	0.08463556E-10	0.03836054E+06	0.02380117E+03					4
C4H	9/21/ 1 C	4H	1	0	OG	0300.000	5000.000	1378.000	1
	9.50074477E+00	2.70959368E-03	-9.72935922E-07	1.56043578E-10	-9.26088151E-15				2
	8.99516921E+04	-2.41886375E+01	5.32985673E+00	1.28183220E-02	-1.04787453E-05				3
	4.28617368E-09	-7.06954297E-13	9.13629547E+04	-1.91790764E+00					4
C6H2	9/20/ 1 C	6H	2	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	1
	1.34430033E+01	7.39406109E-03	-2.48424086E-06	3.80840807E-10	-2.18940227E-14				2
	7.36397711E+04	-4.41721842E+01	4.40702273E+00	3.69946738E-02	-3.98002084E-05				3
	2.12741409E-08	-4.34232931E-12	7.59945574E+04	1.45424619E+00					4
C5H2	20587C	5H	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.11329175E+02	0.07424056E-01	-0.02628188E-04	0.04082541E-08	-0.02301332E-12				2
	0.07878706E+06	-0.03617117E+03	0.03062321E+02	0.02709998E+00	-0.10091697E-04				3
	-0.12727451E-07	0.09167219E-10	0.08114969E+06	0.07071078E+02					4
C5H3	CYCLIC Burc00C	5H	3	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.10397501E+02	0.10548283E-01	-0.38462526E-05	0.62738447E-09	-0.37836482E-13				2
	0.79435481E+05	-0.30539213E+02	-0.30279743E+00	0.31376032E-01	0.30789383E-05				3
	-0.35937535E-07	0.19474441E-10	0.82652282E+05	0.26395722E+02					4
L-C5H3	HCCCCCH2Burc00C	5H	3	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.10296658E+02	0.10470124E-01	-0.37746103E-05	0.61077326E-09	-0.36621089E-13				2
	0.68439389E+05	-0.27338507E+02	0.15946538E+01	0.43378369E-01	-0.56253789E-04				3
	0.41304029E-07	-0.12456939E-10	0.70491079E+05	0.15644812E+02					4
C5H4	T 3/94C	5H	4	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.10106809E+02	0.13457466E-01	-0.48862383E-05	0.79465424E-09	-0.47821691E-13				2
	0.61714735E+05	-0.30155332E+02	0.98338482E+00	0.21429446E-01	0.33390071E-04				3
	-0.66941379E-07	0.30563346E-10	0.64905174E+05	0.20682801E+02	0.66327982E+05				4
L-C5H4	CH2CCHCCHBur00H	4C	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.10270189E+02	0.13073162E-01	-0.46889368E-05	0.75613521E-09	-0.45229670E-13				2
	0.49102428E+05	-0.27545396E+02	0.87018870E+00	0.41493544E-01	-0.35400870E-04				3
	0.13012008E-07	-0.60955029E-12	0.51578444E+05	0.20378880E+02					4
C5H4H	HR 10/00 BLYPC	5H	5	0	OG	300.000	5000.000	1403.000	01
	1.23503328E+01	1.31278894E-02	-4.49680943E-06	6.98998158E-10	-4.05941466E-14				2
	4.29602305E+04	-4.38813502E+01	-3.71635176E+00	5.57854643E-02	-4.85524520E-05				3
	2.15232840E-08	-3.80152957E-12	4.79911937E+04	4.05280169E+01					4

C5H5	9/20/ 1 C	5H	5	0	OG	300.000	5000.000	1390.000	01
	1.40621166E+01	1.23675431E-02	-4.39099987E-06	6.99018878E-10	-4.12720509E-14				2
	2.18332697E+04	-5.73756923E+01	-5.06123528E+00	6.22811415E-02	-5.54554033E-05				3
	2.48165977E-08	-4.42535667E-12	2.79507829E+04	4.34732480E+01					4
L-C5H5	T 4/94C	5H	5	0	OG	298.150	5000.000	1000.	1
	0.14889675E+02	0.82161004E-02	-0.15178062E-05	0.16268184E-09	-0.88052708E-14				2
	0.42719249E+05	-0.53382883E+02	-0.26085299E+01	0.65236909E-01	-0.82191379E-04				3
	0.60364270E-07	-0.19071607E-10	0.47360405E+05	0.35504920E+02	0.48866379E+05				4
C5H6	HR11/99BLYP00C	5H	6	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
	1.26575005E+01	1.53301203E-02	-5.23821364E-06	8.12867095E-10	-4.71504821E-14				2
	1.03083446E+04	-4.75386061E+01	-4.78259036E+00	6.09873033E-02	-5.17363931E-05				3
	2.25173536E-08	-3.92621113E-12	1.58382836E+04	4.43226201E+01					4
C5H52	110203H	5C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	1
	0.75616267E+01	0.21844025E-01	-0.99157636E-05	0.21043929E-08	-0.17056300E-12				2
	0.45576926E+05	-0.16560928E+02	-0.57963045E+01	0.69135525E-01	-0.77647485E-04				3
	0.49125059E-07	-0.13393077E-10	0.48755683E+05	0.49918825E+02					4
C5H56	110203H	5C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	1
	0.93608173E+01	0.19143693E-01	-0.81030716E-05	0.15957858E-08	-0.12148033E-12				2
	0.41374783E+05	-0.22228995E+02	-0.16703320E+01	0.63507994E-01	-0.79469350E-04				3
	0.55360036E-07	-0.15852604E-10	0.43717704E+05	0.31301688E+02					4
C5H534	110203H	5C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	1
	0.86847359E+01	0.22047898E-01	-0.10529320E-04	0.22743464E-08	-0.18523396E-12				2
	0.57361548E+05	-0.18493866E+02	-0.14150895E+01	0.61803879E-01	-0.75648679E-04				3
	0.53644425E-07	-0.16092108E-10	0.59628692E+05	0.30930315E+02					4
AC5H6	110203H	6C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	1
	0.73182015E+01	0.24177748E-01	-0.10746686E-04	0.22475436E-08	-0.17998713E-12				2
	0.27899778E+05	-0.11650508E+02	-0.67361661E+00	0.51843086E-01	-0.50849744E-04				3
	0.31424918E-07	-0.89278230E-11	0.29881837E+05	0.28402374E+02					4
PC5H6	C 110203H	6C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	1
	0.78686142E+01	0.24366454E-01	-0.11093634E-04	0.23565803E-08	-0.19099555E-12				2
	0.30261625E+05	-0.16016697E+02	-0.17198149E+01	0.57683053E-01	-0.60192329E-04				3
	0.38957890E-07	-0.11421780E-10	0.32653815E+05	0.32057834E+02					4
C5H7	A 9/04C	5H	7	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	8.58774652E+00	2.23806578E-02	-7.98587176E-06	1.28324922E-09	-7.65681699E-14				2
	2.23083592E+04	-2.28844345E+01	2.84227879E+00	7.67441692E-03	8.13034074E-05				3
	-1.15127705E-07	4.74968151E-11	2.52319161E+04	1.37757573E+01	2.69336656E+04				4
L-C5H7	T 2/92C	5H	7	0	OG	298.150	3000.000	1000.	1
	0.18941353E+02	0.85102411E-02	-0.14014643E-05	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	0.18109184E+05	-0.78403470E+02	-0.56457147E+00	0.48115796E-01	-0.23131123E-04				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.24904574E+05	0.27439042E+02	0.26670483E+05				4
L-C5H8	T 2/92C	5H	8	0	OG	298.150	3000.000	1000.	1
	0.19403114E+02	0.96325407E-02	-0.15683147E-05	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	0.20635571E+03	-0.80798713E+02	-0.30882087E+00	0.48355898E-01	-0.22284758E-04				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.72982329E+04	0.26828785E+02	0.91585433E+04				4
C6H10	T 2/92C	6H	10	0	OG	298.150	3000.000	1000.	1
	0.23903966E+02	0.12046216E-01	-0.19588306E-05	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	-0.43733937E+04	-0.10376594E+03	-0.96299362E+00	0.60880377E-01	-0.28062414E-04				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.45722054E+04	0.32010145E+02	0.67431033E+04				4
L-C6H4	H6W/94C	6H	4	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.12715182E+02	0.13839662E-01	-0.43765440E-05	0.31541636E-09	0.46619026E-13				2
	0.57031148E+05	-0.39464600E+02	0.29590225E+00	0.58053318E-01	-0.67766756E-04				3
	0.43376762E-07	-0.11418864E-10	0.60001371E+05	0.22318970E+02					4
N-C6H5	H6W/94C	6H	5	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.16070068E+02	0.81899539E-02	0.17325165E-05	-0.20624185E-08	0.36292345E-12				2
	0.64616867E+05	-0.56163742E+02	-0.61135769E+00	0.65082610E-01	-0.78262397E-04				3
	0.53030828E-07	-0.14946683E-10	0.68805375E+05	0.27635468E+02					4
C-C6H4	H6W/94C	6H	4	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.13849209E+02	0.78807920E-02	0.18243836E-05	-0.21169166E-08	0.37459977E-12				2
	0.47446340E+05	-0.50404953E+02	-0.30991268E+01	0.54030564E-01	-0.40839004E-04				3
	0.10738837E-07	0.98078490E-12	0.52205711E+05	0.37415207E+02					4
BENZYNE	HR12/99BLYP00C	6H	4	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	1.34036542E+01	1.23745723E-02	-4.26851601E-06	6.66674870E-10	-3.88468525E-14				2
	4.56885313E+04	-4.95350722E+01	-3.20941575E+00	5.67750752E-02	-5.04605877E-05				3
	2.26617296E-08	-4.03875379E-12	5.08631262E+04	3.76446801E+01					4
L-C6H6	H6W/94C	6H	6	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.10874918E+02	0.23293324E-01	-0.94495535E-05	0.16255329E-08	-0.84771200E-13				2
	0.36224055E+05	-0.30326756E+02	0.59114441E-01	0.55723339E-01	-0.43485274E-04				3
	0.14487391E-07	-0.52512541E-12	0.39042688E+05	0.24796795E+02					4

N-C6H7	H6W/94C	6H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
0.22577469E+02-0.30737517E-02	0.14225234E-04-0.69880848E-08	0.10232874E-11							2
0.41228980E+05-0.91568619E+02	0.13248032E+00	0.57103366E-01-0.43712644E-04							3
0.15538603E-07-0.12976356E-11	0.47730512E+05	0.25339081E+02							4
C-C6H7	H6W/94C	6H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
0.19996841E+02	0.11189543E-02	0.11649756E-04-0.62779471E-08	0.94939508E-12						2
0.16730059E+05-0.83746933E+02-0.30328493E+01	0.50804518E-01-0.69150292E-05								3
-0.29715974E-07	0.16296353E-10	0.23895383E+05	0.38909180E+02						4
I-C6H7	H6W/94C	6H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
0.20481506E+02	0.79439697E-03	0.11450761E-04-0.60991177E-08	0.91756724E-12						2
0.37728426E+05-0.81812073E+02-0.17099094E+01	0.62486034E-01-0.54290707E-04								3
0.26959682E-07-0.58999090E-11	0.44086621E+05	0.33344772E+02							4
C5H4CH3	9/20/ 1 C	6H	7	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	1
1.62447831E+01	1.71857695E-02-5.92856910E-06	9.25793451E-10-5.39328635E-14							2
1.67316446E+04-6.54248238E+01-5.73990242E+00	7.76430381E-02-7.10245382E-05								3
3.30310634E-08-6.08402657E-12	2.34555517E+04	4.94167954E+01							4
C6H8	H6W/94C	6H	8	0	OG	300.000	3000.000		1
0.28481979E+02-0.15702948E-01	0.26771697E-04-0.11780109E-07	0.16573427E-11							2
0.93346445E+04-0.12500226E+03	0.15850439E+01	0.40215142E-01	0.78439543E-05						3
-0.38761325E-07	0.18545207E-10	0.17949613E+05	0.19112625E+02						4
L-C6H8	9/20/ 1 C	6H	8	0	OG	300.000	5000.000	1398.000	1
1.71119166E+01	1.84563339E-02-6.33854713E-06	9.86634342E-10-5.73412967E-14							2
1.19848783E+04-6.79072455E+01-3.07637680E+00	7.60206382E-02-7.12770299E-05								3
3.45856886E-08-6.64734786E-12	1.80525340E+04	3.69881408E+01							4
C6H813	121494THERMC	6H	8		G	300.000	5000.000	1396.000	01
1.53625259E+01	2.08675112E-02-7.19203048E-06	1.12251633E-09-6.53733380E-14							2
4.62118283E+03-6.26703913E+01-5.81337476E+00	7.22248431E-02-5.52161741E-05								3
2.16975324E-08-3.46304555E-12	1.17578006E+04	5.03398935E+01							4
C6H814	121494THERMC	6H	8		G	300.000	5000.000	1394.000	01
1.50866863E+01	2.11483961E-02-7.29888357E-06	1.14020521E-09-6.64432988E-14							2
5.02632710E+03-6.19776093E+01-5.34206341E+00	6.96903834E-02-5.16349220E-05								3
1.96729152E-08-3.05521699E-12	1.20241900E+04	4.74226109E+01							4
C5H5CH3	9/20/ 1 C	6H	8		OG	300.000	5000.000	1399.000	1
1.58460057E+01	2.00902785E-02-6.93497016E-06	1.08339840E-09-6.31318908E-14							2
3.42821098E+03-6.44405101E+01-6.05214392E+00	7.63737263E-02-6.34619690E-05								3
2.72515023E-08-4.72538827E-12	1.05143031E+04	5.13368383E+01							4
C6H	9/20/ 1 C	6H	1	0	OG	300.000	5000.000	2019.000	1
1.27807500E+01	6.22202175E-03-2.61603753E-06	4.63095237E-10-2.93472383E-14							2
1.14521628E+05-3.80970112E+01	1.03469877E+01	7.33795480E-03	1.55940143E-06						3
-3.48527038E-09	9.12833278E-13	1.15786408E+05-2.34206542E+01							4
I-C6H5	H6W/94C	6H	5	0	OG	300.000	3000.000		1
0.22501663E+02-0.81009977E-02	0.15955695E-04-0.72310371E-08	0.10310424E-11							2
0.58473410E+05-0.91224777E+02-0.78585434E+00	0.60221825E-01-0.62890264E-04								3
0.36310730E-07-0.87000259E-11	0.64942270E+05	0.28658905E+02							4
C7H8	L 6/87C	7H	8	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
0.12940034E+02	0.26691287E-01-0.96838505E-05	0.15738629E-08-0.94663601E-13							2
-0.69764908E+03-0.46728785E+02	0.16152663E+01	0.21099438E-01	0.85366018E-04						3
-0.13261066E-06	0.55956604E-10	0.40756300E+04	0.20282210E+02	0.60135835E+04					4
C7H7	T08/90C	7H	7	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
0.14043980E+02	0.23493873E-01-0.85375367E-05	0.13890841E-08-0.83614420E-13							2
0.18564203E+05-0.51665589E+02	0.48111540E+00	0.38512832E-01	0.32861492E-04						3
-0.76972721E-07	0.35423068E-10	0.23307027E+05	0.23548820E+02	0.25317186E+05					4
C2H2	121386C	2H	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.04436770E+02	0.05376039E-01-0.01912816E-04	0.03286379E-08-0.02156709E-12							2
0.02566766E+06-0.02800338E+02	0.02013562E+02	0.15190446E-01-0.16163189E-04							3
0.09078992E-07-0.01912746E-10	0.02612444E+06	0.08805378E+02							4
C3H2	121686C	3H	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.06530853E+02	0.05870316E-01-0.01720776E-04	0.02127498E-08-0.08291910E-13							2
0.05115213E+06-0.11227278E+02	0.02691077E+02	0.14803664E-01-0.03250551E-04							3
-0.08644363E-07	0.05284877E-10	0.05219072E+06	0.08757391E+02						4
N-C4H5	H6W/94C	4H	5	0	OG	300.000	3000.000		1
0.98501978E+01	0.10779008E-01-0.13672125E-05-0.77200535E-09	0.18366314E-12							2
0.38840301E+05-0.26001846E+02	0.16305321E+00	0.39830137E-01-0.34000128E-04							3
0.15147233E-07-0.24665825E-11	0.41429766E+05	0.23536163E+02							4
C6H3	20387C	6H	3		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.12761181E+02	0.10385573E-01-0.03479192E-04	0.05109733E-08-0.02690965E-12							2
0.07477706E+06-0.03891745E+03	0.05007089E+02	0.02692851E+00-0.05919865E-04							3
-0.15272335E-07	0.09408310E-10	0.07713200E+06	0.02225621E+02						4

C4H612	A 8/83C	4H	6	0	OG	300.	3000.	1000.0	1
	0.17815570E+02-0.42575020E-02	0.10511850E-04-0.44738440E-08	0.58481380E-12						2
	0.12673420E+05-0.69826620E+02	0.10234670E+01	0.34959190E-01-0.22009050E-04						3
	0.69422720E-08-0.78791870E-12	0.18117990E+05	0.19750660E+02	0.19508070E+05					4
C4H62	110203C	4H	6	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	1
	0.43396322E+01	0.24261938E-01-0.10829037E-04	0.22670901E-08-0.18176061E-12						2
	0.16308273E+05	0.16868275E+01	0.20111106E+01	0.27677362E-01-0.11108439E-04					3
	0.18937081E-08-0.61587936E-12	0.17202385E+05	0.14728952E+02						4
C4H61	4/30/ 1 THERMC	4H	6	0	OG	300.000	5000.000	1380.000	11
	1.02832062E+01	1.48428172E-02-5.17071670E-06	8.12555832E-10-4.75380118E-14						2
	1.48555270E+04-3.08099823E+01	1.45075296E+00	3.36258286E-02-2.11837593E-05						3
	7.54395592E-09-1.22855613E-12	1.82658557E+04	1.75482371E+01						4
C4H512	9/21/ 1 C	4H	5	0	OG	300.000	5000.000	1388.000	1
	1.13036073E+01	1.14041840E-02-3.98022112E-06	6.26354061E-10-3.66834617E-14						2
	3.24243741E+04-3.63968374E+01	4.56962975E-01	3.77115728E-02-2.91499955E-05						3
	1.19160025E-08-2.02142240E-12	3.61427212E+04	2.15946562E+01						4
N-C4H51	9/21/ 1 C	4H	5	0	OG	300.000	5000.000	2015.000	1
	8.87241166E+00	1.40772223E-02-5.18569954E-06	8.48556641E-10-5.11235388E-14						2
	4.03366090E+04-1.99219569E+01	3.59900579E+00	2.11316555E-02-5.23112501E-06						3
	-1.95151561E-09	8.07311518E-13	4.26020838E+04	1.01758354E+01					4
I-C4H51	9/21/ 1 C	4H	5	0	OG	300.000	5000.000	1391.000	1
	1.01676152E+01	1.19383121E-02-4.06799128E-06	6.29911914E-10-3.64772449E-14						2
	3.27733072E+04-2.89339744E+01	1.92302568E+00	3.10977409E-02-2.14629997E-05						3
	8.00985782E-09-1.26824902E-12	3.56873928E+04	1.54484285E+01						4
C4H52	9/21/ 1 C	4H	5	0	OG	300.000	5000.000	1366.000	1
	9.83656782E+00	1.28569575E-02-4.52854218E-06	7.16969750E-10-4.21665878E-14						2
	3.12584482E+04-2.77559551E+01	2.48527474E+00	2.43277942E-02-8.94850602E-06						3
	3.22299569E-11	4.38905149E-13	3.44920414E+04	1.39353444E+01					4
AlC2H	T 9/96C	8H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.15638086E+02	0.22068432E-01-0.80253111E-05	0.13065013E-08-0.78679279E-13						2
	0.32272867E+05-0.59610868E+02-0.87234720E+00	0.51839614E-01	0.66079738E-05						3
	-0.55950961E-07	0.29284749E-10	0.37461628E+05	0.29096304E+02	0.39467283E+05				4
AlC2H*	H6W/94C	8H	5	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.28686157E+02-0.13869863E-01	0.22721186E-04-0.99882271E-08	0.14085851E-11						2
	0.56047309E+05-0.12750334E+03-0.29324217E+01	0.66043675E-01-0.39500475E-04							3
	-0.31830381E-08	0.85300387E-11	0.65324043E+05	0.38058685E+02					4
AlC2H-	H6W/94C	8H	5	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.12359501E+02	0.25453357E-01-0.10606554E-04	0.18914603E-08-0.10630622E-12						2
	0.60930461E+05-0.40900208E+02-0.44495859E+01	0.76995067E-01-0.66617038E-04							3
	0.25038682E-07-0.19756601E-11	0.65225926E+05	0.44427948E+02						4
N-AlC2H2	H6W/94C	8H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.30433151E+02-0.13965182E-01	0.25416972E-04-0.11354174E-07	0.16092050E-11						2
	0.35738719E+05-0.13416492E+03-0.44899931E+01	0.78750789E-01-0.62376959E-04							3
	0.21952140E-07-0.16960955E-11	0.45902949E+05	0.47980759E+02						4
I-AlC2H2	H6W/94C	8H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.24365524E+02	0.11262144E-02	0.12931670E-04-0.69641146E-08	0.10540145E-11					2
	0.33549121E+05-0.10462067E+03-0.25971584E+01	0.63454390E-01-0.20852312E-04							3
	-0.22604624E-07	0.15112869E-10	0.41707375E+05	0.37893417E+02					4
AlC2H3	H6W/94C	8H	8	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.11303213E+02	0.33709887E-01-0.13208885E-04	0.21140962E-08-0.87311377E-13						2
	0.11725388E+05-0.34737919E+02-0.38678493E+01	0.67947865E-01-0.25230333E-04							3
	-0.18017145E-07	0.12998470E-10	0.16200269E+05	0.45271770E+02					4
AlC2H3*	H6W/94C	8H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.11563599E+02	0.30210810E-01-0.11545593E-04	0.17302320E-08-0.52379765E-13						2
	0.40498492E+05-0.34882965E+02-0.38868685E+01	0.68168961E-01-0.34805875E-04							3
	-0.56410254E-08	0.80714758E-11	0.44941359E+05	0.45943188E+02					4
AlC2H5	T 9/96C	8H	10	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.15987319E+02	0.32676385E-01-0.11890299E-04	0.19360904E-08-0.11659656E-12						2
	-0.47073870E+04-0.63675039E+02	0.24506692E+01	0.26239143E-01	0.99991348E-04					3
	-0.15573183E-06	0.65643572E-10	0.10189486E+04	0.16445176E+02	0.35225167E+04				4
AlC2H4	T 9/96C	8H	9	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.17515245E+02	0.28458155E-01-0.10330768E-04	0.16795763E-08-0.10104387E-12						2
	0.22049637E+05-0.68318437E+02	0.13453098E+01	0.44689015E-01	0.46337606E-04					3
	-0.10183872E-06	0.46687950E-10	0.27736459E+05	0.21623320E+02	0.30354029E+05				4
AlC3H2	1/17/ 0 THERMC	9H	7	0	OG	300.000	5000.000	1383.000	11
	2.05632118E+01	2.18474960E-02-7.69371038E-06	1.21810939E-09-7.16463859E-14						2
	4.65470757E+04-8.26412428E+01-2.26779736E+00	7.34853337E-02-5.21100716E-05							3
	1.85954603E-08-2.69498985E-12	5.46642559E+04	4.06118884E+01						4

indene	T 9/96C	9H	8	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.17318671E+02	0.28982768E-01	-0.10605059E-04	0.17334553E-08	-0.10467919E-12				2
	0.11151429E+05	-0.71555323E+02	-0.68190289E+00	0.41658733E-01	0.70741234E-04				3
	-0.13430875E-06	0.59915845E-10	0.17705036E+05	0.29781396E+02	0.19741190E+05				4
C9H8	HR11/99BLYP00C	9H	8	0	OG	300.000	5000.000	1400.000	01
	2.16006864E+01	2.31972637E-02	-7.99472821E-06	1.24792069E-09	-7.26862386E-14				2
	8.91950484E+03	-9.60744174E+01	-8.05084837E+00	1.01128038E-01	-8.76562128E-05				3
	3.85583182E-08	-6.76128611E-12	1.82848729E+04	5.99903723E+01					4
indeny1	T 9/96C	9H	7	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.18554959E+02	0.25035076E-01	-0.91457509E-05	0.14934838E-08	-0.90133030E-13				2
	0.25721156E+05	-0.76300347E+02	-0.26698729E+01	0.62177216E-01	0.15067018E-04				3
	-0.79645699E-07	0.40918972E-10	0.32386969E+05	0.37861193E+02	0.34349570E+05				4
C9H7	HR11/99BLYP00C	9H	7	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
	2.14676614E+01	2.07516997E-02	-7.14782110E-06	1.11530102E-09	-6.49445901E-14				2
	2.23640358E+04	-9.48945352E+01	-7.71981172E+00	1.00508953E-01	-9.20043060E-05				3
	4.23480077E-08	-7.69151644E-12	3.12834050E+04	5.76557395E+01					4
AlC2H)2	H6W/94C	10H	6	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.39766785E+02	-0.24939798E-01	0.34210185E-04	-0.14473258E-07	0.20104023E-11				2
	0.50136750E+05	-0.18657632E+03	-0.75570364E+01	0.12159592E+00	-0.15138849E-03				3
	0.10287488E-06	-0.28950911E-10	0.62914168E+05	0.55213287E+02					4
A2-1	H6W/94C	10H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.38380905E+02	-0.23157451E-01	0.35479272E-04	-0.15395457E-07	0.21609069E-11				2
	0.32698469E+05	-0.18106512E+03	-0.85287294E+01	0.10334599E+00	-0.91922702E-04				3
	0.43147448E-07	-0.85738135E-11	0.46335004E+05	0.63342224E+02					4
A2-2	H6W/94C	10H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.37326401E+02	-0.20478070E-01	0.33183067E-04	-0.14576987E-07	0.20569137E-11				2
	0.32840301E+05	-0.17537704E+03	-0.38448524E+01	0.70514679E-01	-0.93748040E-05				3
	-0.44051607E-07	0.24267865E-10	0.45627656E+05	0.43582001E+02					4
A2	HR11/99BLYP00C	10H	8	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	2.34025312E+01	2.42434427E-02	-8.36282016E-06	1.30620111E-09	-7.61153748E-14				2
	6.51911936E+03	-1.07434728E+02	-8.83645988E+00	1.09300567E-01	-9.55200914E-05				3
	4.21647669E-08	-7.39851710E-12	1.66533366E+04	6.21064766E+01					4
A2T1	HR12/99 BLYP C	10H	6	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	2.26743828E+01	1.98529546E-02	-6.86764509E-06	1.07482892E-09	-6.27247999E-14				2
	4.86149947E+04	-9.97586064E+01	-5.91383758E+00	9.53032669E-02	-8.40320825E-05				3
	3.71175012E-08	-6.49277297E-12	5.75780222E+04	5.05400652E+01					4
A2T2	HR12/99BLYP00C	10H	6	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	2.27563525E+01	1.97983673E-02	-6.85196907E-06	1.07269721E-09	-6.26130244E-14				2
	4.98909571E+04	-1.00848492E+02	-5.71085200E+00	9.46608203E-02	-8.30702095E-05				3
	3.64968043E-08	-6.35095707E-12	5.88368563E+04	4.88989311E+01					4
naphthy	H6W/94C	10H	6	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.37680222E+02	-0.23843173E-01	0.34590019E-04	-0.14841252E-07	0.20744023E-11				2
	0.45771934E+05	-0.17676088E+03	-0.68131294E+01	0.96868336E-01	-0.87982247E-04				3
	0.41858918E-07	-0.82716637E-11	0.58661090E+05	0.54849548E+02					4
C10H10	T 7/98C	10H	10	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	1.92211178E+01	3.51247274E-02	-1.27719042E-05	2.07903232E-09	-1.25191968E-13				2
	4.39595221E+03	-8.19390283E+01	-1.92135165E-01	4.50394780E-02	8.64482370E-05				3
	-1.56640588E-07	6.88727900E-11	1.16587583E+04	2.82951960E+01	1.40900666E+04				4
C10H9	T 7/98C	10H	9	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	1.96879334E+01	3.20520257E-02	-1.16715110E-05	1.90182471E-09	-1.14603906E-13				2
	1.80099777E+04	-8.29833882E+01	-1.21356342E+00	5.48913745E-02	5.55281159E-05				3
	-1.24860759E-07	5.75105005E-11	2.52575495E+04	3.28077928E+01	2.76064663E+04				4
A2CH2-1	HR 6/99 BLYP C	11H	9	0	OG	300.000	5000.000	1393.000	11
	2.67591143E+01	2.66944366E-02	-9.34672512E-06	1.47411301E-09	-8.64694573E-14				2
	1.79163708E+04	-1.23291372E+02	-9.42561321E+00	1.26956297E-01	-1.19253218E-04				3
	5.69889164E-08	-1.07817848E-11	2.90341851E+04	6.56750520E+01					4
A2CH2-2	HR 6/99 BLYP C	11H	9	0	OG	300.000	5000.000	1393.000	11
	2.67837993E+01	2.67091735E-02	-9.35972813E-06	1.47696837E-09	-8.66691339E-14				2
	1.80361580E+04	-1.23392042E+02	-9.37163916E+00	1.27337620E-01	-1.20319319E-04				3
	5.78670534E-08	-1.10107665E-11	2.91224235E+04	6.53001580E+01					4
A2CH3-1	HR 6/99 BLYP C	11H	10	0	OG	300.000	5000.000	1394.000	11
	2.69620791E+01	2.88172394E-02	-1.00254209E-05	1.57466721E-09	-9.21126923E-14				2
	5.87059336E+02	-1.25204688E+02	-7.98962224E+00	1.17448428E-01	-9.76360478E-05				3
	4.14932114E-08	-7.10609396E-12	1.20022223E+04	5.99922187E+01					4
A2CH3-2	HR 6/99 BLYP C	11H	10	0	OG	300.000	5000.000	1394.000	11
	2.69193347E+01	2.88860474E-02	-1.00554939E-05	1.57995341E-09	-9.24422986E-14				2
	5.52025831E+02	-1.23762368E+02	-7.79722831E+00	1.17384742E-01	-9.81964263E-05				3
	4.20963921E-08	-7.27587265E-12	1.18609409E+04	6.00521996E+01					4

A2C2H-1	H6W/94C	12H	8	0	OG	300.000	3000.000		1
0.49453674E+02-0.33857111E-01 0.46505607E-04-0.19681195E-07 0.27340769E-11									
0.26851051E+05-0.23933099E+03-0.11530450E+02 0.14741433E+00-0.17302344E-03									
0.11500390E-06-0.32709183E-10 0.43793129E+05 0.74391754E+02									
A2C2H-2	H6W/94C	12H	8	0	OG	300.000	3000.000		1
0.18184774E+02 0.41343965E-01-0.17302822E-04 0.31004770E-08-0.17580817E-12									
0.36171543E+05-0.73466003E+02-0.68233256E+01 0.11382083E+00-0.88584900E-04									
0.25930856E-07 0.80712824E-12 0.42797719E+05 0.54592098E+02									
A2C2H-1*	H6W/94C	12H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
0.36614349E+02-0.60314685E-02 0.21614964E-04-0.10579910E-07 0.15563124E-11									
0.60723898E+05-0.17026691E+03-0.84175968E+01 0.12391680E+00-0.12250672E-03									
0.64071344E-07-0.13889583E-10 0.73248562E+05 0.61893204E+02									
A2C2H-2*	H6W/94C	12H	7	0	OG	300.000	3000.000		1
0.44933517E+02-0.26026871E-01 0.38589074E-04-0.16646357E-07 0.23321310E-11									
0.57926637E+05-0.21417279E+03-0.11824737E+02 0.14904183E+00-0.18618468E-03									
0.13129460E-06-0.39145326E-10 0.73385375E+05 0.76273834E+02									
A2C2H)2	H6W/94C	14H	8	0	OG	300.000	3000.000		1
0.23671062E+02 0.42137049E-01-0.17596645E-04 0.31081251E-08-0.16805216E-12									
0.77926273E+05-0.99615448E+02-0.63029008E+01 0.13745695E+00-0.13055481E-03									
0.60730663E-07-0.10178345E-10 0.85489430E+05 0.51891548E+02									
A2C2H2-1	H6W/94C	12H	9	0	OG	300.000	3000.000		1
0.38449295E+02-0.62794946E-02 0.24404828E-04-0.11968822E-07 0.17586878E-11									
0.41090176E+05-0.17668623E+03-0.78516331E+01 0.12104863E+00-0.10531662E-03									
0.46280483E-07-0.77963885E-11 0.54316234E+05 0.63654388E+02									
A2C2H2-2	HR 7/99 BLYP C	12H	9	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	11
2.90164914E+01 2.74334513E-02-9.62681915E-06 1.52055203E-09-8.92864954E-14									
4.16734692E+04-1.33446655E+02-8.70957405E+00 1.31261022E-01-1.22693726E-04									
5.83208333E-08-1.09881844E-11 5.33299060E+04 6.38105272E+01									
A2C2H5	T 7/98C	12H	12	0	OG	200.000	6000.000		1
2.53697727E+01 4.04594180E-02-1.49784208E-05 2.46402471E-09-1.49382751E-13									
-8.20299732E+02-1.14459910E+02 1.98405802E-02 6.20844325E-02 7.79624479E-05									
-1.55438421E-07 6.85371120E-11 8.47514808E+03 2.80182938E+01 1.16544980E+04									
A2C2H3-2	HR 8/99 BLYP C	12H	10	0	OG	300.000	5000.000	1394.000	11
2.89504042E+01 2.99590007E-02-1.04804388E-05 1.65195416E-09-9.68627571E-14									
1.10637210E+04-1.34249411E+02-9.23060535E+00 1.32105236E-01-1.18392555E-04									
5.43764194E-08-9.98391849E-12 2.31158865E+04 6.63618940E+01									
A2C2H3	T11/98C	12H	10	0	OG	200.000	6000.000		1
2.36421335E+01 3.60544766E-02-1.31138294E-05 2.13119639E-09-1.28115416E-13									
1.46625473E+04-1.02784235E+02-1.19668570E+00 7.06115758E-02 4.27863652E-05									
-1.21989834E-07 5.83744402E-11 2.29191651E+04 3.30370914E+01 2.58653366E+04									
A2C6H4-1	HR04/00 BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
3.69495994E+01 3.33279536E-02-1.15489217E-05 1.80952867E-09-1.05682526E-13									
3.60140698E+04-1.78733511E+02-1.19636639E+01 1.62807374E-01-1.44396441E-04									
6.40547710E-08-1.12414299E-11 5.13118179E+04 7.82858000E+01									
A2C6H4-2	HR12/99 BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
3.69160760E+01 3.33543122E-02-1.15579680E-05 1.81096938E-09-1.05768626E-13									
3.71293370E+04-1.79912823E+02-1.24914820E+01 1.64174058E-01-1.45751722E-04									
6.46493273E-08-1.13381721E-11 5.25712744E+04 7.96804517E+01									
A2R5H2	HR 4/99 BLYP C	12H	10	0	OG	300.000	5000.000	1399.000	01
2.82230130E+01 3.04885332E-02-1.05517790E-05 1.65167191E-09-9.63899602E-14									
4.62721125E+03-1.34012627E+02-1.10564015E+01 1.32861959E-01-1.14364242E-04									
4.99457145E-08-8.70951174E-12 1.71293238E+04 7.30488980E+01									
HA2R5	HR 4/99 BLYP C	12H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
2.84978264E+01 2.76677553E-02-9.57018534E-06 1.49756964E-09-8.73816519E-14									
2.03329226E+04-1.34408183E+02-1.03379311E+01 1.31025769E-01-1.16480526E-04									
5.20773603E-08-9.22750700E-12 3.24541817E+04 6.95123229E+01									
A2R5E-1	HR 7/99 BLYP C	14H	8	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
3.21119732E+01 2.71033090E-02-9.36641900E-06 1.46485221E-09-8.54407854E-14									
4.12237735E+04-1.50347391E+02-7.94248081E+00 1.35252778E-01-1.22773168E-04									
5.57488358E-08-9.98622256E-12 5.35583225E+04 5.94025060E+01									
A2R5E-3	HR 7/99 BLYP C	14H	8	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
3.22753161E+01 2.69761865E-02-9.32481150E-06 1.45856542E-09-8.50823247E-14									
4.22413139E+04-1.50406092E+02-7.68051241E+00 1.35299173E-01-1.23464227E-04									
5.63670416E-08-1.01469540E-11 5.45113980E+04 5.86879351E+01									
A2R5E-4	HR 7/99 BLYP C	14H	8	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
3.23047034E+01 2.69617198E-02-9.32221063E-06 1.45841344E-09-8.50839096E-14									
4.26767312E+04-1.50798504E+02-7.99432137E+00 1.36928258E-01-1.26084103E-04									
5.80711675E-08-1.05356870E-11 5.49966516E+04 5.98652621E+01									

A2R5E-5	HR 7/99 BLYP C 14H	8	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
	3.21612525E+01	2.70662867E-02	-9.35425400E-06		1.46297989E-09	-8.53316967E-14		2
	4.22611911E+04	-1.50529220E+02	-7.89238679E+00		1.35676852E-01	-1.23792033E-04		3
	5.65006962E-08	-1.01667537E-11	5.45561956E+04		5.90637239E+01			4
A2R5E12	HR 7/99 BLYP C 14H	7	0	OG	300.000	5000.000	1400.000	01
	3.18826308E+01	2.48270613E-02	-8.59898020E-06		1.34696470E-09	-7.86553246E-14		2
	7.46950504E+04	-1.48000717E+02	-7.22261674E+00		1.31395484E-01	-1.21449249E-04		3
	5.58755730E-08	-1.01085404E-11	8.66450722E+04		5.64412655E+01			4
A3	T 1/94C 14H	10	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.26602474E+02	0.39769744E-01	-0.14572026E-04		0.23843296E-08	-0.14409548E-12		2
	0.12132838E+05	-0.12266672E+03	-0.33646717E+01		0.85073271E-01	0.37531110E-04		3
	-0.12664499E-06	0.61445705E-10	0.22019878E+05		0.40596218E+02	0.24908263E+05		4
A3-1	HR 6/99BLYP00C 14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.22842997E+01	2.96288141E-02	-1.02664407E-05		1.60846116E-09	-9.39327423E-14		2
	3.93429658E+04	-1.53865589E+02	-1.09040715E+01		1.44543895E-01	-1.28948698E-04		3
	5.76183034E-08	-1.01854264E-11	5.28076539E+04		7.28898322E+01			4
A3-2	HR 6/99 BLYP C 14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1403.000	01
	3.24061829E+01	2.94901003E-02	-1.02110654E-05		1.59905455E-09	-9.33548206E-14		2
	3.94950191E+04	-1.54635510E+02	-1.03837170E+01		1.41986852E-01	-1.24578102E-04		3
	5.46229132E-08	-9.47662806E-12	5.29307683E+04		7.04410467E+01			4
A3-3	HR 6/99 BLYP C 14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.23352712E+01	2.95534698E-02	-1.02335137E-05		1.60261098E-09	-9.35637259E-14		2
	3.94359528E+04	-1.54127892E+02	-1.07068459E+01		1.43931389E-01	-1.28133313E-04		3
	5.71148015E-08	-1.00712201E-11	5.28621123E+04		7.18991058E+01			4
A3-4	HR 6/99BLYP00C 14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.24592632E+01	2.94561329E-02	-1.02023235E-05		1.59803996E-09	-9.33111464E-14		2
	3.82894894E+04	-1.54957971E+02	-1.09120537E+01		1.44627958E-01	-1.28798224E-04		3
	5.73715648E-08	-1.01060264E-11	5.18219254E+04		7.28191713E+01			4
A3-9	HR 6/99 BLYP C 14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.23091706E+01	2.95756612E-02	-1.02418755E-05		1.60404506E-09	-9.36541706E-14		2
	3.93266179E+04	-1.54092471E+02	-1.08338659E+01		1.43759844E-01	-1.27400954E-04		3
	5.65119210E-08	-9.92057090E-12	5.28246534E+04		7.26189092E+01			4
A3C2H2-4	H6W/94C 16H	11	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.47582428E+02	-0.12822752E-02	0.25647692E-04		-0.13378838E-07	0.20086545E-11		2
	0.46191215E+05	-0.22653258E+03	-0.95893555E+01		0.15080631E+00	-0.11617327E-03		3
	0.36814228E-07	-0.12802901E-11	0.62701906E+05		0.71309311E+02			4
A3C2H-4	H6W/94C 16H	10	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.52165146E+02	-0.13197318E-01	0.34353056E-04		-0.16283892E-07	0.23677362E-11		2
	0.34235055E+05	-0.25406651E+03	-0.11602674E+02		0.16824394E+00	-0.16432030E-03		3
	0.86394380E-07	-0.19310567E-10	0.52172836E+05		0.75515366E+02			4
A4	H6W/94C 16H	10	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.58017273E+02	-0.29164989E-01	0.48728383E-04		-0.21593682E-07	0.30609786E-11		2
	0.43451016E+04	-0.29017163E+03	-0.13759249E+02		0.16772294E+00	-0.15500121E-03		3
	0.75759544E-07	-0.15674045E-10	0.24996187E+05		0.82853027E+02			4
A4-	H6W/94C 16H	9	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.22088816E+02	0.53355407E-01	-0.22329932E-04		0.39479620E-08	-0.21313176E-12		2
	0.45200934E+05	-0.96724930E+02	-0.96258593E+01		0.13385314E+00	-0.77600773E-04		3
	-0.36330547E-08	0.13855670E-10	0.54171852E+05		0.68499725E+02			4
P2-	HR 4/99 BLYP00C 12H	9	0	OG	300.000	5000.000	1394.000	11
	2.85117985E+01	2.78635355E-02	-9.77609837E-06		1.5439902E-09	-9.06592229E-14		2
	3.81667876E+04	-1.31297837E+02	-1.01510948E+01		1.32751910E-01	-1.21966149E-04		3
	5.68823204E-08	-1.05361005E-11	5.02094552E+04		7.13031888E+01			4
P2	HR11/99BLYP00C 12H	10	0	OG	300.000	5000.000	1394.000	11
	2.86695178E+01	3.02015016E-02	-1.05655370E-05		1.66543513E-09	-9.76572185E-14		2
	7.60422537E+03	-1.34434827E+02	-1.08038552E+01		1.35543795E-01	-1.21268985E-04		3
	5.53819438E-08	-1.00979145E-11	2.00556981E+04		7.30009993E+01			4
P2-H	H6W/94C 12H	11	0	OG	300.000	3000.000		1
	0.41542511E+02	-0.83502531E-02	0.29097937E-04		-0.14148299E-07	0.20728341E-11		2
	0.22772937E+05	-0.19578616E+03	-0.99978790E+01		0.12279570E+00	-0.80112615E-04		3
	0.11102152E-07	0.64273890E-11	0.37960410E+05		0.74195984E+02			4
BIPHEN	HR 4/99 BLYP00C 12H	8	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	2.75844041E+01	2.58939856E-02	-8.95813505E-06		1.40202452E-09	-8.18183535E-14		2
	3.71546148E+04	-1.29116717E+02	-9.78321241E+00		1.25214234E-01	-1.11372820E-04		3
	4.96439934E-08	-8.75662028E-12	4.88101806E+04		6.71068024E+01			4
BIPHENH	HR 4/99 BLYP00C 12H	9	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
	2.87663424E+01	2.73722766E-02	-9.45354931E-06		1.47784724E-09	-8.61724077E-14		2
	4.70722218E+04	-1.34442577E+02	-1.03237782E+01		1.32036012E-01	-1.18286026E-04		3
	5.31769275E-08	-9.45503080E-12	5.91991673E+04		7.05721752E+01			4

A2R5	H6W/94C	12H	8	0	OG	300.000	3000.000	1
	0.45883698E+02-0.27226903E-01	0.41569336E-04-0.18047093E-07	0.25351396E-11					2
	0.13394574E+05-0.22304584E+03-0.97011614E+01	0.12019449E+00-0.98907694E-04						3
	0.37240884E-07-0.41124578E-11	0.29601926E+05	0.66970596E+02					4
A2R5-1	TB 1/99	BLYP C 12H	7	0	OG	300.000	5000.000 1402.000	01
	2.72278172E+01	2.37367077E-02-8.23307891E-06	1.29080949E-09-7.54211310E-14					2
	5.07348517E+04-1.26018952E+02-9.08815670E+00	1.20984551E-01-1.09212390E-04						3
	4.91391820E-08-8.72000920E-12	6.19816965E+04	6.44119214E+01					4
A2R5-3	TB 1/99	BLYP C 12H	7	0	OG	300.000	5000.000 1402.000	01
	2.95753866E+01	2.14830939E-02-7.41615728E-06	1.16054865E-09-6.77674004E-14					2
	4.75148199E+04-1.40035567E+02-1.00212736E+01	1.23858020E-01-1.08541906E-04						3
	4.63139645E-08-7.72705443E-12	5.99924259E+04	6.86456422E+01					4
A2R5-4	TB 1/99	BLYP C 12H	7	0	OG	300.000	5000.000 1402.000	01
	2.73864003E+01	2.35907344E-02-8.18015231E-06	1.28227389E-09-7.49128449E-14					2
	4.86973348E+04-1.26836980E+02-9.11350427E+00	1.21783503E-01-1.10617562E-04						3
	5.00287584E-08-8.91366253E-12	5.99556335E+04	6.43973708E+01					4
A2R5-5	TB 1/99	BLYP C 12H	7	0	OG	300.000	5000.000 1402.000	01
	2.73127115E+01	2.36607767E-02-8.20602003E-06	1.28649401E-09-7.51660931E-14					2
	4.89445491E+04-1.26433916E+02-9.18225753E+00	1.21652543E-01-1.10229668E-04						3
	4.97449695E-08-8.84730241E-12	6.02194179E+04	6.48400542E+01					4
A2R5-	P10/91C	12H	7	0	OG	300.000	3000.000	1
	0.11953428E+02	0.52386072E-01-0.27695257E-04	0.69858391E-08-0.68493856E-12					2
	0.53199520E+05-0.40392492E+02-0.73380268E+01	0.11196580E+00-0.93282945E-04						3
	0.35866342E-07-0.42660222E-11	0.58059767E+05	0.57350714E+02					4
A2R5E45	HR 11/99	BLYP C 14H	7	0	OG	300.000	5000.000 1403.000	01
	3.20221044E+01	2.46903037E-02-8.54681341E-06	1.33822804E-09-7.81202921E-14					2
	7.45108809E+04-1.48012549E+02-6.55646892E+00	1.29404033E-01-1.18784303E-04						3
	5.42365974E-08-9.73841861E-12	8.63194759E+04	5.37863099E+01					4
A2R5E54	HR 7/99	BLYP C 14H	7	0	OG	300.000	5000.000 1404.000	01
	3.20640677E+01	2.46700966E-02-8.54302844E-06	1.33795145E-09-7.81163664E-14					2
	7.37678190E+04-1.48575286E+02-6.58001201E+00	1.29178493E-01-1.18016707E-04						3
	5.35722667E-08-9.56225179E-12	8.56189900E+04	5.36752525E+01					4
ACH3CH3	Mari C	8H	10		OG	300.000	3000.000	1
	0.29605000E+01	0.73531000E-01-0.44681000E-04	0.12943000E-07-0.14240000E-11					2
	0.10810400E+03	0.51021730E+02-0.29605000E+01	0.73531000E-01-0.44681000E-04					3
	0.12943000E-07-0.14240000E-11	0.10810400E+03	0.51021730E+02					4
ACH3CH2	Mari C	8H	9	0	OG	300.000	3000.000	1
	-0.22855000E+01	0.75605000E-01-0.53218000E-04	0.18678000E-07-0.25282000E-11					2
	0.19149540E+05	0.46333500E+02-0.22855000E+01	0.75605000E-01-0.53218000E-04					3
	0.18678000E-07-0.25282000E-11	0.19149540E+05	0.46333500E+02					4
ACH3C2H5	Mari C	9H	12	0	OG	300.000	3000.000	1
	-0.44214000E+01	0.93539000E-01-0.65468000E-04	0.23287000E-07-0.33584000E-11					2
	-0.26324290E+04	0.61608640E+02-0.44214000E+01	0.93539000E-01-0.65468000E-04					3
	0.23287000E-07-0.33584000E-11	0.26324290E+04	0.61608640E+02					4
ACH3C2H3	Mari C	9H	10	0	OG	300.000	3000.000	1
	-2.81840000E+00	8.36120000E-02-5.94580000E-05	2.23410000E-08-3.57140000E-12					2
	1.14669500E+04	5.19317400E+01-2.81840000E+00	8.36120000E-02-5.94580000E-05					3
	2.23410000E-08-3.57140000E-12	1.14669500E+04	5.19317400E+01					4
mindene	Mari C	10H	10	0	OG	300.000	3000.000	1
	-9.19510000E+00	1.09860000E-01-8.81190000E-05	3.56150000E-08-5.75500000E-12					2
	1.58266000E+04	8.39227000E+01-9.19510000E+00	1.09860000E-01-8.81190000E-05					3
	3.56150000E-08-5.75500000E-12	1.58266000E+04	8.39227000E+01					4
C9H7CH3	Mari C	10H	10	0	OG	300.000	3000.000	1
	-9.19510000E+00	1.09860000E-01-8.81190000E-05	3.56150000E-08-5.75500000E-12					2
	1.58266000E+04	8.39227000E+01-9.19510000E+00	1.09860000E-01-8.81190000E-05					3
	3.56150000E-08-5.75500000E-12	1.58266000E+04	8.39227000E+01					4
flrnthn	Mari C	16H	10	0	OG	300.000	3000.000	1
	-1.04130000E+01	1.51596072E-01-1.26420000E-04	5.32940000E-08-9.06320000E-12					2
	3.24960430E+04	9.07670560E+01-1.04130000E+01	1.51590000E-01-1.26420000E-04					3
	5.32940000E-08-9.06320000E-12	3.24960430E+04	9.00670560E+01					4
C9H6CH3	Mari C	10H	9	0	OG	300.000	1500.000	1
	-6.64870000E+00	9.65580000E-02-7.08130000E-05	2.54100000E-08-3.57030000E-12					2
	2.55500433E+04	7.16432088E+01-6.64870000E+00	9.65580000E-02-7.08130000E-05					3
	2.54100000E-08-3.57030000E-12	2.55500433E+04	7.16432088E+01					4
Bindene	Mari C	13H	10	0	OG	300.000	1500.000	1
	-1.07750000E+01	1.32930000E-01-1.10060000E-04	4.68260000E-08-8.11310000E-12					2
	2.67435218E+04	9.01452680E+01-1.07750000E+01	1.32930000E-01-1.10060000E-04					3
	4.68260000E-08-8.11310000E-12	2.67435218E+04	9.01452680E+01					4

Bindenyl	Mari	C	13H	9	0	OG	300.000	1500.000	1			
-9.93040000E+00	1.29330000E-01	-1.11850000E-04	5.01210000E-08	-9.12980000E-12					2			
3.67269213E+04	8.65970764E+01	-9.93040000E+00	1.29330000E-01	-1.11850000E-04					3			
5.01210000E-08	-9.12980000E-12	3.67269213E+04	8.65970764E+01						4			
BA3	Mari	C	18H	12	0	OG	300.000	1500.000	1			
-1.07940000E+01	1.67530000E-01	-1.35320000E-04	5.61630000E-08	-9.56330000E-12					2			
3.34841669E+04	9.40129211E+01	-1.07940000E+01	1.67530000E-01	-1.35320000E-04					3			
5.61630000E-08	-9.56330000E-12	3.34841669E+04	9.40129211E+01						4			
A3L	HR	6/99	BLYP	C	14H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
3.27305985E+01	3.17099289E-02	-1.09656373E-05	1.71571476E-09	-1.00103347E-13					2			
1.17362521E+04	-1.58794553E+02	-1.17398193E+01	1.49210569E-01	-1.31450144E-04					3			
5.81987746E-08	-1.02185477E-11	2.56849262E+04	7.49877748E+01						4			
A3R5-7*	HR	11/99	BLYP	C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
3.65198841E+01	3.12053139E-02	-1.08300483E-05	1.69870300E-09	-9.92854587E-14					2			
5.19613121E+04	-1.77370872E+02	-1.22352016E+01	1.61692639E-01	-1.46124302E-04					3			
6.56704260E-08	-1.16286724E-11	6.70531193E+04	7.82881978E+01						4			
A3R5	HR	4/99	BLYP	C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
3.67462285E+01	3.34932026E-02	-1.16049002E-05	1.81821016E-09	-1.06187329E-13					2			
2.08682892E+04	-1.79724343E+02	-1.30559449E+01	1.65231504E-01	-1.46521443E-04					3			
6.48635058E-08	-1.13498164E-11	3.64369485E+04	8.19714754E+01						4			
C8H2	T	2/92C	8H	2	0	OG	298.150	5000.000	1000.	1		
0.17007524E+02	0.93656848E-02	-0.30485718E-05	0.47653534E-09	-0.29169032E-13					2			
0.10628021E+06	-0.59224564E+02	0.12470437E+01	0.78392526E-01	-0.12416148E-03					3			
0.98381697E-07	-0.30063943E-10	0.10942891E+06	0.16048227E+02	0.11236828E+06					4			
1-C6H12	T	5/83C	6H	12	0	OG	300.	4000.	1000.	1		
0.18663635E+02	0.20971451E-01	-0.31082809E-05	-0.68651618E-09	0.16023608E-12					2			
-0.13590895E+05	-0.70915860E+02	0.19686203E+01	0.47656231E-01	0.66015373E-05					3			
-0.37148173E-07	0.16922463E-10	-0.77118789E+04	0.20859230E+02	-0.50138854E+04					4			
4mlpent	T11/95C	6H	12	0	OG	298.150	5000.000	1000.	1			
0.12531029E+02	0.34618444E-01	-0.13221262E-04	0.23625501E-08	-0.16027053E-12					2			
-0.13640433E+05	-0.39312583E+02	0.13269297E+01	0.63390645E-01	-0.39908762E-04					3			
0.12904041E-07	-0.15823617E-11	-0.10277554E+05	0.19495838E+02	-0.73922528E+04					4			
C-C6H12	T	2/90C	6H	12	0	OG	200.000	5000.000	1000.	1		
0.10209166E+02	0.41894173E-01	-0.17234045E-04	0.32239024E-08	-0.22540929E-12					2			
-0.21742125E+05	-0.38990666E+02	0.40402264E+01	-0.61827997E-02	0.17662080E-03					3			
-0.22300383E-06	0.86393385E-10	-0.16919808E+05	0.85269500E+01	-0.14829497E+05					4			
fluorene	HR11/99	BLYP	C	13H	10	0	OG	300.000	5000.000	1400.000	01	
3.04476803E+01	3.11178654E-02	-1.07640759E-05	1.68444388E-09	-9.82875496E-14					2			
5.92347405E+03	-1.45855799E+02	-1.14291780E+01	1.40625771E-01	-1.21919889E-04					3			
5.33286885E-08	-9.28204948E-12	1.91832070E+04	7.47141338E+01						4			
fluoryl	Mari	C	13H	9	0	OG	300.000	1500.000	1			
-4.89310000E+00	1.08400000E-01	-7.69960000E-05	2.64500000E-08	-3.53820000E-12					2			
3.34003363E+04	6.12894768E+01	-4.89310000E+00	1.08400000E-01	-7.69960000E-05					3			
2.64500000E-08	-3.53820000E-12	3.34003363E+04	6.12894768E+01						4			
A3L-1	HR	6/99	BLYP	C	14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
3.26041293E+01	2.93237040E-02	-1.01546474E-05	1.59039694E-09	-9.28581901E-14					2			
4.27451655E+04	-1.55665014E+02	-1.04306869E+01	1.42911481E-01	-1.26222363E-04					3			
5.57145031E-08	-9.72784007E-12	5.62242162E+04	7.05603807E+01						4			
A3L-2	HR	6/99	BLYP	C	14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
3.24995443E+01	2.94337283E-02	-1.01961022E-05	1.59713892E-09	-9.32588021E-14					2			
4.29487921E+04	-1.55028995E+02	-1.06433522E+01	1.44391482E-01	-1.29012550E-04					3			
5.76740472E-08	-1.01918778E-11	5.63739912E+04	7.14142624E+01						4			
A3L-9	HR	6/99	BLYP	C	14H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
3.24465299E+01	2.94711619E-02	-1.02081441E-05	1.59899139E-09	-9.33675462E-14					2			
4.28774006E+04	-1.55380840E+02	-1.07658770E+01	1.44371887E-01	-1.28744224E-04					3			
5.74640986E-08	-1.01445434E-11	5.63517400E+04	7.15192096E+01						4			
A2C2H-23	HR	6/99	BLYP	C	12H	7	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
2.79965428E+01	2.29275935E-02	-7.91737736E-06	1.23755570E-09	-7.21543136E-14					2			
6.30622660E+04	-1.25776629E+02	-4.87080451E+00	1.11181544E-01	-9.99250169E-05					3			
4.50353805E-08	-8.02108631E-12	7.32308258E+04	4.65076148E+01						4			
BENZYL*	5/	7/97	THERMC	13H	11	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	21	
3.04698372E+01	3.23445549E-02	-1.10940730E-05	1.72680045E-09	-1.00400287E-13					2			
3.51047561E+04	-1.37460403E+02	-9.81839341E+00	1.34012501E-01	-1.10035370E-04					3			
4.57009843E-08	-7.59297167E-12	4.81985692E+04	7.59982040E+01						4			
BENZYL	5/	7/97	THERMC	13H	12	0	OG	300.000	5000.000	1397.000	21	
3.13943394E+01	3.37145350E-02	-1.14863908E-05	1.78018669E-09	-1.03206535E-13					2			
3.59782041E+03	-1.45511248E+02	-1.11231775E+01	1.41604302E-01	-1.16912225E-04					3			
4.87422559E-08	-8.10889354E-12	1.73288023E+04	7.95009869E+01						4			

C5H8	T 2/90C	5H	8	0	OG	200.000	5000.000	1000.	1		
0.77244792E+01	0.28322316E-01	-0.11545236E-04	0.21540815E-08	-0.15054178E-12					2		
-0.78261573E+03	-0.19769698E+02	0.26898140E+01	0.20954550E-02	0.11303687E-03					3		
-0.15408070E-06	0.62763658E-10	0.23139663E+04	0.15294056E+02	0.39328836E+04					4		
A3R5-10*	HR 11/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01	
3.66422872E+01	3.10853394E-02	-1.07862682E-05	1.69170990E-09	-9.88746344E-14					2		
5.14040913E+04	-1.78135777E+02	-1.21897707E+01	1.61189097E-01	-1.44965037E-04					3		
6.47870002E-08	-1.14113841E-11	6.65676994E+04	7.81180690E+01						4		
A3LR5	HR04/00	BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1400.000	01	
3.68457135E+01	3.34150918E-02	-1.15801847E-05	1.81464809E-09	-1.05993871E-13					2		
1.99631829E+04	-1.80251762E+02	-1.31351173E+01	1.65787508E-01	-1.47428990E-04					3		
6.54689019E-08	-1.14931149E-11	3.55827405E+04	8.23449607E+01						4		
A2R5E34	HR 11/99	BLYP C	14H	7	0	OG	300.000	5000.000	1403.000	01	
3.20556827E+01	2.46638522E-02	-8.53744993E-06	1.33668652E-09	-7.80255741E-14					2		
7.38766433E+04	-1.48236755E+02	-6.40177627E+00	1.29670640E-01	-1.19833893E-04					3		
5.51057999E-08	-9.95836756E-12	8.55974978E+04	5.27271055E+01						4		
A2R5E43	HR 11/99	BLYP C	14H	7	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01	
3.20292021E+01	2.46955395E-02	-8.55137550E-06	1.33924806E-09	-7.81927998E-14					2		
7.41627859E+04	-1.48567777E+02	-6.80724534E+00	1.30160012E-01	-1.19646053E-04					3		
5.46843524E-08	-9.82662943E-12	8.60464782E+04	5.45642178E+01						4		
A3LR5*	MM300-THERM	C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1394.000	01	
3.51937788E+01	3.24891140E-02	-1.13089072E-05	1.77729051E-09	-1.04019562E-13					2		
5.48035190E+04	-1.67315319E+02	-8.50245255E+00	1.42965250E-01	-1.19412269E-04					3		
5.02477747E-08	-8.45566931E-12	6.90225761E+04	6.41914316E+01						4		
A3C2H-2	HR 7/99	BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01	
3.72598081E+01	3.29424978E-02	-1.13861351E-05	1.78078654E-09	-1.03866988E-13					2		
3.32307992E+04	-1.77354975E+02	-9.00521419E+00	1.57177024E-01	-1.41194806E-04					3		
6.38147186E-08	-1.14169607E-11	4.75751775E+04	6.52082588E+01						4		
A3C2H-1	HR 6/99	BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01	
3.73588865E+01	3.27870345E-02	-1.13180045E-05	1.76874124E-09	-1.03111666E-13					2		
3.34456064E+04	-1.78293824E+02	-9.27377401E+00	1.57876205E-01	-1.41734955E-04					3		
6.39142152E-08	-1.14013129E-11	4.79003559E+04	6.62159504E+01						4		
A3C2H-2*	HR	BLYP-THERMC	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1398.000	01	
3.67812640E+01	3.10152926E-02	-1.07699767E-05	1.68976783E-09	-9.87789667E-14					2		
6.37587690E+04	-1.73313834E+02	-7.59050661E+00	1.48490072E-01	-1.31806093E-04					3		
5.88251124E-08	-1.04170126E-11	7.76876714E+04	5.99259097E+01						4		
A3C2H-1*	HR	BLYP-THERMC	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1397.000	01	
3.70857649E+01	3.04702886E-02	-1.05239953E-05	1.64574966E-09	-9.60012998E-14					2		
6.46707148E+04	-1.75357378E+02	-7.64228357E+00	1.48096120E-01	-1.30459803E-04					3		
5.75544684E-08	-1.00616675E-11	7.87427736E+04	5.99568969E+01						4		
CRYSN-1	MM300-THERM	C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01	
3.94271918E+01	3.92828136E-02	-1.36947073E-05	2.15400475E-09	-1.26125737E-13					2		
4.43864722E+04	-1.91848271E+02	-9.12122835E+00	1.60307896E-01	-1.30504730E-04					3		
5.38950856E-08	-8.95299337E-12	6.03944025E+04	6.60377334E+01						4		
CRYSN-4	MM300-THERM	C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01	
3.94271918E+01	3.92828136E-02	-1.36947073E-05	2.15400475E-09	-1.26125737E-13					2		
4.43864722E+04	-1.91848271E+02	-9.12122835E+00	1.60307896E-01	-1.30504730E-04					3		
5.38950856E-08	-8.95299337E-12	6.03944025E+04	6.60377334E+01						4		
CRYSN-5	MM300-THERM	C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01	
3.94271918E+01	3.92828136E-02	-1.36947073E-05	2.15400475E-09	-1.26125737E-13					2		
4.43864722E+04	-1.91848271E+02	-9.12122835E+00	1.60307896E-01	-1.30504730E-04					3		
5.38950856E-08	-8.95299337E-12	6.03944025E+04	6.60377334E+01						4		
CRYSN	CJP	MM300	C	18H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
4.02767814E+01	4.07664763E-02	-1.41327835E-05	2.21487630E-09	-1.29371528E-13					2		
1.36797665E+04	-1.98070319E+02	-1.06837095E+01	1.69184362E-01	-1.39372979E-04					3		
5.81858481E-08	-9.74318604E-12	3.03145297E+04	7.20877574E+01						4		
BAPYR	CJP	MM300	C	20H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
4.39390181E+01	4.29285563E-02	-1.49199239E-05	2.34223140E-09	-1.36974444E-13					2		
1.63161947E+04	-2.19040740E+02	-1.19841377E+01	1.84106911E-01	-1.52761044E-04					3		
6.39685561E-08	-1.07196243E-11	3.45298004E+04	7.73099666E+01						4		
A3LE-1P	HR	BLYP-THERMC	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1398.000	01	
3.69761818E+01	3.08193210E-02	-1.06965859E-05	1.67778297E-09	-9.80620291E-14					2		
6.79541065E+04	-1.74972098E+02	-7.56740419E+00	1.48323508E-01	-1.31149481E-04					3		
5.82066411E-08	-1.02467110E-11	8.19613331E+04	5.92914507E+01						4		
A3LE-2S	HR	BLYP-THERMC	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1399.000	01	
3.66559836E+01	3.12302365E-02	-1.08658946E-05	1.70683061E-09	-9.98515258E-14					2		
6.72803820E+04	-1.72871237E+02	-7.66908506E+00	1.49644964E-01	-1.34233214E-04					3		
6.06242971E-08	-1.08566423E-11	8.11152065E+04	5.97899788E+01						4		

A3LE-2P	HR BLYP-THERMC	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1399.000	01
3.66559836E+01	3.12302365E-02	-1.08658946E-05	1.70683061E-09	-9.98515258E-14					2
6.80352889E+04	-1.72871237E+02	-7.66908506E+00	1.49644964E-01	-1.34233214E-04					3
6.06242971E-08	-1.08566423E-11	8.18701134E+04	5.97899788E+01						4
A3LE-1	HR 7/99 BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
3.74827660E+01	3.27099697E-02	-1.12974783E-05	1.76615507E-09	-1.02985684E-13					2
3.66577899E+04	-1.79180212E+02	-8.94268100E+00	1.56713058E-01	-1.39932122E-04					3
6.27431037E-08	-1.11341384E-11	5.10915870E+04	6.44146529E+01						4
A3LE-2	HR 7/99 BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1400.000	01
3.74773553E+01	3.27355424E-02	-1.13109925E-05	1.76875695E-09	-1.03157212E-13					2
3.65833586E+04	-1.78932685E+02	-9.16021024E+00	1.58140186E-01	-1.42534556E-04					3
6.45714125E-08	-1.15726073E-11	5.10266394E+04	6.55248053E+01						4
BAA3L	CJP MM300 C	18H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
4.03265821E+01	4.07367876E-02	-1.41254026E-05	2.21402777E-09	-1.29334587E-13					2
1.44447416E+04	-1.98056385E+02	-1.09140922E+01	1.70112390E-01	-1.40590704E-04					3
5.88710739E-08	-9.88423095E-12	3.11466099E+04	7.34991683E+01						4
BAA3L-1	MM300-THERM C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
3.94762480E+01	3.92536023E-02	-1.36874700E-05	2.15317746E-09	-1.26090015E-13					2
4.51513594E+04	-1.91830797E+02	-9.34874177E+00	1.61214447E-01	-1.31684897E-04					3
5.45551798E-08	-9.08824995E-12	6.12262970E+04	6.74377413E+01						4
BAA3L-12	MM300-THERM C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
3.94762480E+01	3.92536023E-02	-1.36874700E-05	2.15317746E-09	-1.26090015E-13					2
4.51513594E+04	-1.91830797E+02	-9.34874177E+00	1.61214447E-01	-1.31684897E-04					3
5.45551798E-08	-9.08824995E-12	6.12262970E+04	6.74377413E+01						4
BAA3L-4	MM300-THERM C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
3.94762480E+01	3.92536023E-02	-1.36874700E-05	2.15317746E-09	-1.26090015E-13					2
4.41448169E+04	-1.91830797E+02	-9.34874177E+00	1.61214447E-01	-1.31684897E-04					3
5.45551798E-08	-9.08824995E-12	6.02197544E+04	6.74377413E+01						4
A4L*	MM300-THERM C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
3.95745351E+01	3.91809281E-02	-1.36647564E-05	2.14987452E-09	-1.25907418E-13					2
4.89187170E+04	-1.92576077E+02	-9.41367525E+00	1.61844634E-01	-1.32696108E-04					3
5.51838714E-08	-9.22564124E-12	6.50200688E+04	6.74581695E+01						4
A4L	CJP MM300 C	18H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
4.04228139E+01	4.06672388E-02	-1.41040032E-05	2.21094923E-09	-1.29165672E-13					2
1.82130567E+04	-2.00174090E+02	-1.09912263E+01	1.70796286E-01	-1.41681280E-04					3
5.95483222E-08	-1.00321396E-11	3.49422424E+04	7.21922212E+01						4
BBFLTHN	CJP MM300 C	20H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
4.43530126E+01	4.25497219E-02	-1.47832424E-05	2.32027261E-09	-1.35670659E-13					2
2.06334287E+04	-2.20678121E+02	-1.21872196E+01	1.86403342E-01	-1.56436955E-04					3
6.61852991E-08	-1.11867885E-11	3.89302853E+04	7.85360438E+01						4
BKFLTHN	CJP MM300 C	20H	12	0	OG	300.000	5000.000	1397.000	01
4.44105644E+01	4.25045158E-02	-1.47684288E-05	2.31803902E-09	-1.35543710E-13					2
2.15909272E+04	-2.21769416E+02	-1.23690479E+01	1.87345934E-01	-1.57838371E-04					3
6.70342389E-08	-1.13697641E-11	3.99297385E+04	7.85811719E+01						4
INA4	5/ 2/97 THERMC	22H	12	0	OG	300.000	5000.000	1381.000	01
4.76653784E+01	4.65937341E-02	-1.65769176E-05	2.64248784E-09	-1.56163481E-13					2
2.18367238E+04	-2.44196906E+02	-1.14383875E+01	1.84037939E-01	-1.38944611E-04					3
5.24653842E-08	-8.00697910E-12	4.24074317E+04	7.34314710E+01						4
BBFLTHN*	MM300-THERM C	20H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
4.34985937E+01	4.10690319E-02	-1.43459961E-05	2.25951436E-09	-1.32430931E-13					2
5.13416803E+04	-2.14428516E+02	-1.05962228E+01	1.77383352E-01	-1.47349837E-04					3
6.17580969E-08	-1.03664574E-11	6.90063571E+04	7.23577588E+01						4
A3CH2	5/ 3/97 THERMC	15H	11	0	OG	300.000	5000.000	2030.000	11
2.95619587E+01	4.24589619E-02	-1.55841596E-05	2.54481062E-09	-1.53124916E-13					2
2.56273028E+04	-1.36219923E+02	1.33783643E-01	1.04067922E-01	-5.92362501E-05					3
1.43179766E-08	-9.91637313E-13	3.59458944E+04	2.35063505E+01						4
A3CH2R	4/17/97 THERMC	15H	10	0	OG	300.000	5000.000	1679.000	01
3.08754522E+01	3.89931085E-02	-1.43304911E-05	2.34246042E-09	-1.41059587E-13					2
1.09638783E+04	-1.63029882E+02	3.29405799E-02	1.05397773E-01	-6.34852388E-05					3
1.67185481E-08	-1.41534092E-12	2.15411920E+04	3.64655977E+00						4
A3CH3	5/ 3/97 THERMC	15H	12	0	OG	300.000	5000.000	2025.000	11
2.86721901E+01	4.57935671E-02	-1.67466881E-05	2.72794395E-09	-1.63863026E-13					2
6.77859249E+03	-1.31269124E+02	2.45407326E-01	1.03437006E-01	-5.52427842E-05					3
1.17708807E-08	-4.92994185E-13	1.69368456E+04	2.37077261E+01						4
BENZNAP*	5/ 7/97 THERMC	17H	13	0	OG	300.000	5000.000	1399.000	21
3.88954781E+01	4.11238813E-02	-1.42614963E-05	2.23537593E-09	-1.30576801E-13					2
3.91556493E+04	-1.83892318E+02	-7.35122364E+00	1.50114013E-01	-1.11256285E-04					3
4.09326552E-08	-5.96521825E-12	5.49197569E+04	6.38064985E+01						4

BENZNAP	5/ 7/97	THERMC	17H	14	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	21
	3.97312584E+01	4.26008434E-02	-1.46937040E-05	2.29500053E-09	-1.33737802E-13					2
	7.69581435E+03	-1.90039002E+02	-8.89129718E+00	1.58769839E-01	-1.19756179E-04					3
	4.49829278E-08	-6.70081411E-12	2.40852982E+04	6.97802815E+01						4
C17H12	4/17/97	THERMC	17H	12	0	OG	300.000	5000.000	1405.000	01
	4.11040047E+01	3.67792562E-02	-1.26036220E-05	1.96087752E-09	-1.13984330E-13					2
	9.47510476E+03	-2.16049363E+02	-8.58343979E+00	1.60057584E-01	-1.28765404E-04					3
	5.12280781E-08	-8.03214186E-12	2.56750173E+04	4.76882177E+01						4
A2C6H5-2	HR 8/99	BLYP C	16H	12	0	OG	300.000	5000.000	1397.000	11
	3.80282037E+01	3.76519528E-02	-1.31640724E-05	2.07433637E-09	-1.21609502E-13					2
	1.11550764E+04	-1.85043277E+02	-1.33768307E+01	1.73717213E-01	-1.54115598E-04					3
	6.92566084E-08	-1.23987608E-11	2.73858799E+04	8.53292167E+01						4
FLTHN	HR 4/99	BLYP C	16H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.65828989E+01	3.36775448E-02	-1.16788087E-05	1.83083981E-09	-1.06967522E-13					2
	1.72680575E+04	-1.79821482E+02	-1.30869351E+01	1.64239769E-01	-1.44492135E-04					3
	6.34903784E-08	-1.10395110E-11	3.28765164E+04	8.14697326E+01						4
FLTHN-1	HR 7/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
	3.63821957E+01	3.13391202E-02	-1.08805579E-05	1.70708982E-09	-9.97956800E-14					2
	4.83565113E+04	-1.76848693E+02	-1.20375345E+01	1.59634285E-01	-1.42416640E-04					3
	6.32069010E-08	-1.10692481E-11	6.34613948E+04	7.74902157E+01						4
FLTHN-3	HR 7/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.63844824E+01	3.13608599E-02	-1.08932174E-05	1.70959728E-09	-9.99629996E-14					2
	4.86005769E+04	-1.76884077E+02	-1.21931066E+01	1.60206400E-01	-1.43175351E-04					3
	6.36553100E-08	-1.11667051E-11	6.37458878E+04	7.82445852E+01						4
FLTHN-7	HR 7/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.63148950E+01	3.14318646E-02	-1.09199042E-05	1.71395677E-09	-1.00223601E-13					2
	4.83383327E+04	-1.76380800E+02	-1.22209030E+01	1.60459694E-01	-1.43780999E-04					3
	6.41350151E-08	-1.12883975E-11	6.34501455E+04	7.84391373E+01						4
CPCDFL*	MM300-THERM C	18H	9	0	OG	300.000	5000.000	1396.000		01
	3.888895871E+01	3.47733873E-02	-1.21681316E-05	1.91874600E-09	-1.12550341E-13					2
	6.68887774E+04	-1.89700683E+02	-9.72036948E+00	1.59401653E-01	-1.36157086E-04					3
	5.84863879E-08	-1.00218875E-11	8.25469854E+04	6.72469039E+01						4
CPCDFL	CJP MM300 C	18H	10	0	OG	300.000	5000.000	1397.000		01
	3.97042103E+01	3.62875053E-02	-1.26167140E-05	1.98124475E-09	-1.15889972E-13					2
	3.61938584E+04	-1.95725467E+02	-1.12186021E+01	1.67908199E-01	-1.44462462E-04					3
	6.24318852E-08	-1.07368706E-11	5.24600725E+04	7.30190412E+01						4
CPBFL*	7/ 5/97	THERMC	20H	9	0	OG	300.000	5000.000	1399.000	01
	4.22624837E+01	3.71779918E-02	-1.30403918E-05	2.05971458E-09	-1.20964702E-13					2
	7.23945545E+04	-2.10398790E+02	-1.44354647E+01	1.81837307E-01	-1.55250656E-04					3
	6.57937053E-08	-1.10481017E-11	9.06241705E+04	8.93761309E+01						4
CPBFL	7/ 5/97	THERMC	20H	10	0	OG	300.000	5000.000	1400.000	01
	4.30826533E+01	3.86766320E-02	-1.34815307E-05	2.12085349E-09	-1.24217790E-13					2
	4.16972960E+04	-2.17148736E+02	-1.59457051E+01	1.90371796E-01	-1.63582323E-04					3
	6.97460480E-08	-1.17628979E-11	6.05398144E+04	9.45149458E+01						4
BGHIF-	10/14/93	MM3CPC	18H	9	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01
	3.79694228E+01	3.60045127E-02	-1.28047211E-05	2.04710644E-09	-1.21008988E-13					2
	5.91537344E+04	-1.84742037E+02	-1.03219244E+01	1.59856963E-01	-1.36701409E-04					3
	5.91481654E-08	-1.02567992E-11	7.47731263E+04	7.06228071E+01						4
BGHIF	10/07/93	MM395C	18H	10	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01
	3.89402846E+01	3.75036664E-02	-1.33632064E-05	2.14509430E-09	-1.27219014E-13					2
	2.83699011E+04	-1.91759886E+02	-1.16928756E+01	1.67865779E-01	-1.44270086E-04					3
	6.26787591E-08	-1.09009059E-11	4.46898283E+04	7.57989908E+01						4
COR1	10/07/93	MM395C	22H	10	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01
	4.70988680E+01	4.12063720E-02	-1.48107532E-05	2.39083832E-09	-1.42211196E-13					2
	5.57078183E+04	-2.37415092E+02	-1.30252449E+01	1.97686660E-01	-1.73592945E-04					3
	7.64757307E-08	-1.34206064E-11	7.48954747E+04	7.96614340E+01						4
A4-1	HR11/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.63345177E+01	3.13968020E-02	-1.09044660E-05	1.71125597E-09	-1.00056355E-13					2
	4.05143093E+04	-1.77494305E+02	-1.20603441E+01	1.59247554E-01	-1.41562602E-04					3
	6.26071650E-08	-1.09305161E-11	5.56473533E+04	7.68451211E+01						4
A4-2	HR11/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	01
	3.63627635E+01	3.14148576E-02	-1.09190450E-05	1.71432648E-09	-1.00264960E-13					2
	4.04978572E+04	-1.78212405E+02	-1.20714675E+01	1.60238508E-01	-1.43696791E-04					3
	6.41750590E-08	-1.13112521E-11	5.55777705E+04	7.60615466E+01						4
A4-4	HR11/99	BLYP C	16H	9	0	OG	300.000	5000.000	1402.000	01
	3.63232136E+01	3.13940645E-02	-1.09004163E-05	1.71027067E-09	-9.99837591E-14					2
	4.04517725E+04	-1.77288275E+02	-1.19738229E+01	1.59343863E-01	-1.42091968E-04					3
	6.30656072E-08	-1.10480587E-11	5.55239715E+04	7.64192993E+01						4

A4C2H-1	6/18/99	THERMC	18H	10	0	OG	300.000	5000.000	1380.000	01	
4.00549856E+01	3.70780570E-02	-1.31321889E-05	2.08714093E-09	-1.23089687E-13						2	
3.54491810E+04	-1.95526559E+02	-1.66684897E+00	1.29146981E-01	-8.88321137E-05						3	
2.96510612E-08	-3.87600847E-12	5.04370421E+04	3.03979898E+01							4	
A4C2H-2	6/18/99	THERMC	18H	10	0	OG	300.000	5000.000	1380.000	01	
4.00549856E+01	3.70780570E-02	-1.31321889E-05	2.08714093E-09	-1.23089687E-13						2	
3.54491810E+04	-1.96221074E+02	-1.66684897E+00	1.29146981E-01	-8.88321137E-05						3	
2.96510612E-08	-3.87600847E-12	5.04370421E+04	2.97034755E+01							4	
A4C2H-4	6/18/99	THERMC	18H	10	0	OG	300.000	5000.000	1380.000	01	
4.00549856E+01	3.70780570E-02	-1.31321889E-05	2.08714093E-09	-1.23089687E-13						2	
3.54491810E+04	-1.95526559E+02	-1.66684897E+00	1.29146981E-01	-8.88321137E-05						3	
2.96510612E-08	-3.87600847E-12	5.04370421E+04	3.03979898E+01							4	
CPCDA4*	MM300-THERM	C	18H	9	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01	
3.84873029E+01	3.51495336E-02	-1.23057404E-05	1.94106236E-09	-1.13884178E-13						2	
5.54503696E+04	-1.88021855E+02	-9.74458693E+00	1.57679798E-01	-1.32980961E-04						3	
5.64491457E-08	-9.57636794E-12	7.11017106E+04	6.73313270E+01							4	
CPCDA4	CJP	MM300	C	18H	10	0	OG	300.000	5000.000	1397.000	01
3.93033800E+01	3.66582873E-02	-1.27516118E-05	2.00305252E-09	-1.17190872E-13						2	
2.47553989E+04	-1.94053017E+02	-1.12333601E+01	1.66147995E-01	-1.41236546E-04						3	
6.03661973E-08	-1.02854281E-11	4.10132954E+04	7.30590286E+01							4	
DCPA4	CJP	MM300	C	20H	10	0	OG	300.000	5000.000	1397.000	01
4.34264080E+01	3.83637488E-02	-1.33666565E-05	2.10201337E-09	-1.23078122E-13						2	
3.86556815E+04	-2.17352665E+02	-1.23277269E+01	1.82567415E-01	-1.57821517E-04						3	
6.82995686E-08	-1.17436018E-11	5.64433901E+04	7.68352618E+01							4	
COR-	10/14/93	MM3CPC	20H	9	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01	
4.18820735E+01	3.79920848E-02	-1.35580986E-05	2.17210438E-09	-1.28540315E-13						2	
7.02550491E+04	-2.07120405E+02	-1.09220565E+01	1.74041374E-01	-1.50266809E-04						3	
6.54231542E-08	-1.13904321E-11	8.72630043E+04	7.18725894E+01							4	
COR	10/07/93	MM395C	20H	10	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01	
4.27878430E+01	3.95584799E-02	-1.41369459E-05	2.27253919E-09	-1.34853665E-13						2	
3.94962021E+04	-2.15377773E+02	-1.22383924E+01	1.81741656E-01	-1.57412721E-04						3	
6.87251104E-08	-1.19898784E-11	5.71738318E+04	7.52022603E+01							4	
COR1-	10/14/93	MM3CPC	22H	9	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01	
4.62733707E+01	3.95434254E-02	-1.41956688E-05	2.28472215E-09	-1.35572344E-13						2	
8.54258428E+04	-2.31180592E+02	-1.18274676E+01	1.90511946E-01	-1.67144706E-04						3	
7.35517112E-08	-1.28953756E-11	1.03995545E+05	7.53182401E+01							4	
COR2-	10/14/93	MM3CPC	24H	9	0	OG	300.000	5000.000	1392.000	01	
5.04787000E+01	4.12866148E-02	-1.48832005E-05	2.40200124E-09	-1.42738960E-13						2	
9.98526125E+04	-2.54201528E+02	-1.26286768E+01	2.06188777E-01	-1.82851651E-04						3	
8.10286539E-08	-1.42709343E-11	1.19917945E+05	7.83603007E+01							4	
COR2	10/07/93	MM395C	24H	10	0	OG	300.000	5000.000	1393.000	01	
5.12987742E+01	4.29686550E-02	-1.55136077E-05	2.51161350E-09	-1.49618788E-13						2	
7.00856420E+04	-2.60359850E+02	-1.38599251E+01	2.13498661E-01	-1.89474060E-04						3	
8.40463702E-08	-1.48147924E-11	9.07728811E+04	8.29111752E+01							4	
COR3-	10/14/93	MM3CPC	26H	9	0	OG	300.000	5000.000	1169.000	01	
4.86507782E+01	5.09015913E-02	-1.90991092E-05	3.17129767E-09	-1.92406627E-13						2	
1.17292485E+05	-2.41629943E+02	-1.18376530E+01	2.12966581E-01	-1.81737504E-04						3	
7.57621036E-08	-1.23343736E-11	1.35283871E+05	7.43421021E+01							4	
COR3	10/07/93	MM395C	26H	10	0	OG	300.000	5000.000	1170.000	01	
4.93061404E+01	5.28044313E-02	-1.98308921E-05	3.29979722E-09	-2.00514371E-13						2	
8.76695018E+04	-2.46811650E+02	-1.29430621E+01	2.19731897E-01	-1.87489279E-04						3	
7.81856940E-08	-1.27336481E-11	1.06169233E+05	7.83046246E+01							4	
COR4-	10/14/93	MM3CPC	28H	9	0	OG	300.000	5000.000	1171.000	01	
5.25534444E+01	5.30528739E-02	-1.99785603E-05	3.32496473E-09	-2.01965478E-13						2	
1.31191246E+05	-2.62808752E+02	-1.25880092E+01	2.28247883E-01	-1.96442253E-04						3	
8.23414916E-08	-1.34532466E-11	1.50496907E+05	7.72255547E+01							4	
COR4	10/07/93	MM395C	28H	10	0	OG	300.000	5000.000	1172.000	01	
5.32317025E+01	5.49510991E-02	-2.07220492E-05	3.45708151E-09	-2.10346671E-13						2	
1.01507948E+05	-2.68128304E+02	-1.37600016E+01	2.35315867E-01	-2.02579280E-04						3	
8.49606620E-08	-1.38882638E-11	1.21341376E+05	8.14926678E+01							4	
HB	10/07/93	MM395C	30H	10	0	OG	300.000	5000.000	1173.000	01	
5.70008589E+01	5.72256729E-02	-2.16260755E-05	3.61159401E-09	-2.19832148E-13						2	
1.13399177E+05	-2.90191298E+02	-1.42784686E+01	2.49556495E-01	-2.15960106E-04						3	
9.08683378E-08	-1.48850441E-11	1.34457690E+05	8.16512401E+01							4	
A4C2H-1*	6/18/99	THERMC	18H	9	0	OG	300.000	5000.000	1376.000	01	
3.95503456E+01	3.50980873E-02	-1.24815028E-05	1.98905158E-09	-1.17522532E-13						2	
6.67764045E+04	-1.91256136E+02	-4.46464976E-01	1.21677939E-01	-8.16502810E-05						3	
2.61409743E-08	-3.21316409E-12	8.13246792E+04	2.59457844E+01							4	

A4C2H-2*	6/18/99	THERMC	18H	9	0	OG	300.000	5000.000	1376.000	01
	3.95503456E+01	3.50980873E-02	-1.24815028E-05	1.98905158E-09	-1.17522532E-13					2
	6.60214976E+04	-1.91256136E+02	-4.46464976E-01	1.21677939E-01	-8.16502810E-05					3
	2.61409743E-08	-3.21316409E-12	8.05697723E+04	2.59457844E+01						4
A4C2H-4*	6/18/99	THERMC	18H	9	0	OG	300.000	5000.000	1376.000	01
	3.95503456E+01	3.50980873E-02	-1.24815028E-05	1.98905158E-09	-1.17522532E-13					2
	6.60214976E+04	-1.91256136E+02	-4.46464976E-01	1.21677939E-01	-8.16502810E-05					3
	2.61409743E-08	-3.21316409E-12	8.05697723E+04	2.59457844E+01						4
BAPYR*	MM300-THERM	C	20H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
	4.30858151E+01	4.14473057E-02	-1.44826260E-05	2.28148262E-09	-1.33736061E-13					2
	4.70234412E+04	-2.12799296E+02	-1.03965058E+01	1.75095903E-01	-1.43680569E-04					3
	5.95429679E-08	-9.89931392E-12	6.46065317E+04	7.11484565E+01						4
BEPYR*	MM300-THERM	C	20H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
	4.30444483E+01	4.14575803E-02	-1.44807291E-05	2.28062457E-09	-1.33663512E-13					2
	4.59293949E+04	-2.12695279E+02	-1.03628170E+01	1.74833756E-01	-1.43288903E-04					3
	5.92981045E-08	-9.84410424E-12	6.34929070E+04	7.08784003E+01						4
BEPYR	CJP MM300	C	20H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
	4.39081229E+01	4.29244912E-02	-1.49120808E-05	2.34035690E-09	-1.36839625E-13					2
	1.52188378E+04	-2.18993441E+02	-1.19222172E+01	1.83746722E-01	-1.52240338E-04					3
	6.36497846E-08	-1.06491711E-11	3.34111148E+04	7.69031762E+01						4
BGHIPE*	4/19/97	THERMC	22H	11	0	OG	300.000	5000.000	1365.000	01
	4.74614538E+01	4.43401509E-02	-1.58273797E-05	2.52846576E-09	-1.49647050E-13					2
	4.31001224E+04	-2.39621324E+02	1.49345169E+00	1.35027390E-01	-7.73690355E-05					3
	1.81774534E-08	-1.00072414E-12	6.07589096E+04	1.32343772E+01						4
BGHIPE	4/19/97	THERMC	22H	12	0	OG	300.000	5000.000	1369.000	01
	4.81256280E+01	4.63751387E-02	-1.65412148E-05	2.64117181E-09	-1.56262861E-13					2
	1.22951825E+04	-2.45189878E+02	-1.36730450E+00	1.48143318E-01	-9.16739936E-05					3
	2.57814320E-08	-2.54438862E-12	3.09195278E+04	2.56313149E+01						4
PERYLN*	MM300-THERM	C	20H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	01
	4.30766150E+01	4.14336226E-02	-1.44731077E-05	2.27949382E-09	-1.33599799E-13					2
	4.85353170E+04	-2.13072362E+02	-1.03102093E+01	1.74850712E-01	-1.43438581E-04					3
	5.94268516E-08	-9.87680220E-12	6.60844969E+04	7.03627808E+01						4
PERYLN	CJP MM300	C	20H	12	0	OG	300.000	5000.000	1396.000	01
	4.39342260E+01	4.29089431E-02	-1.49079712E-05	2.33982939E-09	-1.36813004E-13					2
	1.78264045E+04	-2.19338272E+02	-1.18863080E+01	1.83817154E-01	-1.52455882E-04					3
	6.38144295E-08	-1.06889820E-11	3.60058209E+04	7.64693785E+01						4
ANTHAN	4/19/97	THERMC	22H	12	0	OG	300.000	5000.000	1369.000	01
	4.81256280E+01	4.63751387E-02	-1.65412148E-05	2.64117181E-09	-1.56262861E-13					2
	1.34023793E+04	-2.46573874E+02	-1.36730450E+00	1.48143318E-01	-9.16739936E-05					3
	2.57814320E-08	-2.54438862E-12	3.20267246E+04	2.42473189E+01						4
CORONEN	4/25/97	THERMC	24H	12	0	OG	300.000	5000.000	1390.000	01
	4.86101982E+01	5.28772157E-02	-1.89008922E-05	3.00178616E-09	-1.76469956E-13					2
	1.46941263E+04	-2.50296625E+02	-1.06425561E+01	1.98516582E-01	-1.58382866E-04					3
	6.47916942E-08	-1.07944491E-11	3.45791921E+04	6.54214369E+01						4
CPBPER	5/ 3/97	THERMC	24H	12	0	OG	300.000	5000.000	1377.000	01
	5.12101587E+01	4.89830306E-02	-1.74723344E-05	2.78999033E-09	-1.65074970E-13					2
	3.07883283E+04	-2.60357152E+02	-9.65221751E+00	1.87487156E-01	-1.37593123E-04					3
	5.03122072E-08	-7.44471861E-12	5.23225860E+04	6.78810838E+01						4
C6H4CH3	DUMMY	C	7H	7	0	OG	300.000	5000.000	1377.000	01
	5.12101587E+01	4.89830306E-02	-1.74723344E-05	2.78999033E-09	-1.65074970E-13					2
	3.07883283E+04	-2.60357152E+02	-9.65221751E+00	1.87487156E-01	-1.37593123E-04					3
	5.03122072E-08	-7.44471861E-12	5.23225860E+04	6.78810838E+01						4
A2A1-2*	DUMMY	C	16H	11	0	OG	300.000	5000.000	1377.000	01
	5.12101587E+01	4.89830306E-02	-1.74723344E-05	2.78999033E-09	-1.65074970E-13					2
	3.07883283E+04	-2.60357152E+02	-9.65221751E+00	1.87487156E-01	-1.37593123E-04					3
	5.03122072E-08	-7.44471861E-12	5.23225860E+04	6.78810838E+01						4
TPNLN*	DUMMY	C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1377.000	01
	5.12101587E+01	4.89830306E-02	-1.74723344E-05	2.78999033E-09	-1.65074970E-13					2
	3.07883283E+04	-2.60357152E+02	-9.65221751E+00	1.87487156E-01	-1.37593123E-04					3
	5.03122072E-08	-7.44471861E-12	5.23225860E+04	6.78810838E+01						4
TPNLN	T 2/00C	18H	12	0	OG	200.000	5000.000	1000.		1
	2.95586152E+01	5.85686068E-02	-2.41993527E-05	4.54440129E-09	-3.18688238E-13					2
	2.00626643E+04	-1.40019146E+02	-3.28166681E+00	9.79369796E-02	7.11673376E-05					3
	-1.83222246E-07	8.55531781E-11	3.11971518E+04	4.09026837E+01	3.48787842E+04					4
C8H8	NIST	C	8H	8	0	OG	200.000	1500.000	1000.	1
	-5.49178793E+00	8.67605909E-02	-7.23145200E-05	3.11746670E-08	-5.44248162E-12					2
	2.89118747E+04	5.96081535E+01	-5.49178793E+00	8.67605909E-02	-7.23145200E-05					3
	3.11746670E-08	-5.44248162E-12	2.89118747E+04	5.96081535E+01						4

AlC4H5	BensonC	10H	10	0	OG	200.000	1500.000	1000.	1
-8.17095169E+00	1.22034655E-01	-1.19488153E-04	6.17791258E-08	-1.29289793E-11					2
2.25013703E+04	7.94469853E+01	-8.17095169E+00	1.22034655E-01	-1.19488153E-04					3
6.17791258E-08	-1.29289793E-11	2.25013703E+04	7.94469853E+01						4
A214H	C10H10C	10H	10	0	OG	200.000	1500.000	1000.	1
1.92211178E+01	3.51247274E-02	-1.27719042E-05	2.07903232E-09	-1.25191968E-13					2
4.39595221E+03	-8.19390283E+01	-1.92135165E-01	4.50394780E-02	8.64482370E-05					3
-1.56640588E-07	6.88727900E-11	1.16587583E+04	2.82951960E+01	1.40900666E+04					4
C8H12	BensonC	8H	12	0	OG	200.000	1500.000	1000.	1
-6.11536968E+00	8.47219140E-02	-5.71695020E-05	1.72889766E-08	-1.47965936E-12					2
8.07131821E+03	7.44553547E+01	-6.11536968E+00	8.47219140E-02	-5.71695020E-05					3
1.72889766E-08	-1.47965936E-12	8.07131821E+03	7.44553547E+01						4
CH3COCH3	T	5/92C	3H	6O	1	OG	200.000	6000.000	1000.
0.72975991E+01	0.17566207E-01	-0.63170456E-05	0.10203086E-08	-0.61094016E-13					2
-0.29817680E+05	-0.12756981E+02	0.55557943E+01	-0.28365428E-02	0.70568945E-04					3
-0.87810488E-07	0.34028266E-10	-0.28113337E+05	0.23226600E+01	-0.26116945E+05					4
CH3CO	IU2/03C	2H	3O	1	OG	200.000	6000.000	1000.	1
0.53137165E+01	0.91737793E-02	-0.33220386E-05	0.53947456E-09	-0.32452368E-13					2
-0.36450414E+04	-0.16757558E+01	0.40358705E+01	0.87729487E-03	0.30710010E-04					3
-0.39247565E-07	0.15296869E-10	-0.26820738E+04	0.78617682E+01	-0.12388039E+04					4
CH2CO	T	6/94C	2H	2O	1	OG	200.000	6000.000	1000.
0.57577901E+01	0.63496507E-02	-0.22584407E-05	0.36208462E-09	-0.21569030E-13					2
-0.79786113E+04	-0.61064037E+01	0.21401165E+01	0.18088368E-01	-0.17324216E-04					3
0.92767477E-08	-0.19915011E-11	-0.70430509E+04	0.12198699E+02	-0.57366700E+04					4
CH3COCH2	T	5/92C	3H	5O	1	OG	200.000	6000.000	1000.
0.72554278E+01	0.15458520E-01	-0.55798138E-05	0.90356727E-09	-0.54203987E-13					2
-0.52833268E+04	-0.11180177E+02	0.39944373E+01	0.40814746E-02	0.52034636E-04					3
-0.70009530E-07	0.27882479E-10	-0.33976925E+04	0.10569296E+02	-0.16908080E+04					4
CO	RUS	79C	1O	1	0	OG	200.000	6000.000	1000.
0.30484859E+01	0.13517281E-02	-0.48579405E-06	0.78853644E-10	-0.46980746E-14					2
-0.14266117E+05	0.60170977E+01	0.35795335E+01	-0.61035369E-03	0.10168143E-05					3
0.90700586E-09	-0.90442449E-12	-0.14344086E+05	0.35084093E+01	-0.13293628E+05					4
indenCH3	C	10H	10	0	OG	300.000	5000.000	1401.000	1
2.39040646E	01	2.70375578E-02	-9.03270563E-06	1.38220390E-09	-7.94472688E-14				2
5.09404714E	03	-1.06679753E	02	-9.14899512E	00	1.09556562E-01	-8.74133807E-05		3
3.49519155E-08	-5.53642343E-12	1.58213324E	04	6.85863711E	01				4
indylCH3	C	10H	9	0	OG	300.000	5000.000	1390.000	1
2.38506893E	01	2.52731636E-02	-8.58286402E-06	1.32818888E-09	-7.69478001E-14				2
1.51622968E	04	-1.05205264E	02	-6.62674973E	00	9.64037943E-02	-7.04509486E-05		3
2.50614936E-08	-3.45152957E-12	2.55477870E	04	5.81609802E	01				4
Ar	120186Ar	1			G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00		2
-0.07453750E+04	0.04366000E+02	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00		3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.07453750E+02	0.04366000E+02						4
P3	CJP	MM300	C	18H	14	0	OG	300.000	5000.000
4.02767814E+01	4.07664763E-02	-1.41327835E-05	2.21487630E-09	-1.29371528E-13					2
1.36797665E+04	-1.98070319E+02	-1.06837095E+01	1.69184362E-01	-1.39372979E-04					3
5.81858481E-08	-9.74318604E-12	3.03145297E+04	7.20877574E+01						4
P3-	MM300-THERM	C	18H	13	0	OG	300.000	5000.000	1395.000
3.94271918E+01	3.92828136E-02	-1.36947073E-05	2.15400475E-09	-1.26125737E-13					2
4.43864722E+04	-1.91848271E+02	-9.12122835E+00	1.60307896E-01	-1.30504730E-04					3
5.38950856E-08	-8.95299337E-12	6.03944025E+04	6.60377334E+01						4
A4T	CJP	MM300	C	18H	12	0	OG	300.000	5000.000
4.02767814E+01	4.07664763E-02	-1.41327835E-05	2.21487630E-09	-1.29371528E-13					2
1.36797665E+04	-1.98070319E+02	-1.06837095E+01	1.69184362E-01	-1.39372979E-04					3
5.81858481E-08	-9.74318604E-12	3.03145297E+04	7.20877574E+01						4
A4T-	MM300-THERM	C	18H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000
3.94271918E+01	3.92828136E-02	-1.36947073E-05	2.15400475E-09	-1.26125737E-13					2
4.43864722E+04	-1.91848271E+02	-9.12122835E+00	1.60307896E-01	-1.30504730E-04					3
5.38950856E-08	-8.95299337E-12	6.03944025E+04	6.60377334E+01						4
BBNZYL	C	14H	14	0	G	300.000	5000.000	995.043	1
2.89469668E+01	4.47399348E-02	-1.56231434E-05	2.48825343E-09	-1.47923282E-13					2
3.16546486E+03	-1.27694328E+02	1.77911406E+00	5.09229762E-02	1.30370661E-04					3
-1.99384726E-07	7.67160762E-11	1.36726405E+04	2.88696000E+01						4
BBNZYL-	C	14H	13	0	G	300.000	5000.000	995.043	1
2.87548325E+01	4.27523606E-02	-1.46043866E-05	2.28479538E-09	-1.34069037E-13					2
2.05890029E+04	-1.27932047E+02	1.58513380E+00	5.95481823E-02	9.94036469E-05					3
-1.67446810E-07	6.59633916E-11	3.05715222E+04	2.60025807E+01						4

A3H2	C	14H	120	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
3.14128240E+01	3.83276554E-02	-1.39621992E-05	2.29063857E-09	-1.38943070E-13					2	
4.29473468E+03	-1.59752143E+02	1.90930494E+00	5.43369741E-02	1.16559891E-04					3	
-1.88775046E-07	7.38988643E-11	1.52450907E+04	7.95969271E+00						4	
HA3	C	14H	110	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
3.07032961E+01	3.67798775E-02	-1.26445637E-05	1.98398702E-09	-1.16584967E-13					2	
2.19056487E+04	-1.56403037E+02	1.47765608E+00	6.40235152E-02	8.23227361E-05					3	
-1.52785670E-07	6.16677860E-11	3.21892435E+04	6.89703788E+00						4	
DPETE	C	14H	120	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
2.88638012E+01	4.00211125E-02	-1.38072321E-05	2.17711535E-09	-1.28466797E-13					2	
1.54761029E+04	-1.28418525E+02	1.66485852E+00	5.45996420E-02	1.07063034E-04					3	
-1.74510276E-07	6.83090839E-11	2.55800300E+04	2.62378619E+01						4	
DPETE*	C	14H	110	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
2.80257518E+01	3.79663001E-02	-1.29467524E-05	2.02430456E-09	-1.18749474E-13					2	
4.68485903E+04	-1.20884479E+02	1.65221905E+00	5.93133957E-02	8.25147260E-05					3	
-1.47452099E-07	5.89226238E-11	5.62889088E+04	2.72847212E+01						4	
BCA3	C	18H	120	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
3.34178554E+01	4.89733093E-02	-1.71871348E-05	2.73241009E-09	-1.62015490E-13					2	
1.55534357E+04	-1.56543391E+02	1.39334685E+00	6.19459679E-02	1.37767346E-04					3	
-2.18005096E-07	8.46728745E-11	2.76575201E+04	2.65946249E+01						4	
A3CH2R-	C	15H	90	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
2.71190894E+01	4.18264889E-02	-1.49529300E-05	2.39701011E-09	-1.42860395E-13					2	
2.95047400E+04	-1.43734685E+02	1.89836593E+00	6.48320793E-02	6.85223304E-05					3	
-1.32693212E-07	5.36872437E-11	3.84041160E+04	-2.68677262E+00						4	
BFinden	C	13H	100	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
2.53807902E+01	3.86482859E-02	-1.38457749E-05	2.23106524E-09	-1.33540244E-13					2	
1.39447323E+04	-1.32174502E+02	2.09542236E+00	5.11518403E-02	8.95644308E-05					3	
-1.48964566E-07	5.84337082E-11	2.25937123E+04	2.23194328E-01						4	
BFinden-	C	13H	90	0	G	300.000	5000.000	995.043	1	
2.53019224E+01	3.63886499E-02	-1.26364145E-05	1.98627439E-09	-1.16765446E-13					2	
3.13187313E+04	-1.33046017E+02	1.84052802E+00	5.94255480E-02	6.00830407E-05					3	
-1.18723048E-07	4.82976070E-11	3.95163144E+04	-2.24422414E+00						4	
BAPYR-2	MM300-THERM	C	20H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	1
4.30858151E+01	4.14473057E-02	-1.44826260E-05	2.28148262E-09	-1.33736061E-13					2	
4.70234412E+04	-2.12799296E+02	-1.03965058E+01	1.75095903E-01	-1.43680569E-04					3	
5.95429679E-08	-9.89931392E-12	6.46065317E+04	7.11484565E+01						4	
BEPYR-2	MM300-THERM	C	20H	11	0	OG	300.000	5000.000	1395.000	1
4.30444483E+01	4.14575803E-02	-1.44807291E-05	2.28062457E-09	-1.33663512E-13					2	
4.59293949E+04	-2.12695279E+02	-1.03628170E+01	1.74833756E-01	-1.43288903E-04					3	
5.92981045E-08	-9.84410424E-12	6.34929070E+04	7.08784003E+01						4	
P4	C	24H	18		G	250.000	5000.000	995.043	1	
5.11660047E+01	6.13747721E-02	-2.12047188E-05	3.33756644E-09	-1.96466815E-13					2	
2.07655377E+04	-2.48838719E+02	5.27590904E-01	8.92295917E-02	2.01679852E-04					3	
-3.23455437E-07	1.26495582E-10	3.95415260E+04	3.89199348E+01						4	
P4-	C	24H	17		G	250.000	5000.000	995.043	1	
5.08626841E+01	5.83861252E-02	-1.99226538E-05	3.10804777E-09	-1.81796687E-13					2	
5.18411603E+04	-2.43645598E+02	4.33996696E-01	9.34195469E-02	1.80047894E-04					3	
-3.00231023E-07	1.18582013E-10	7.01782935E+04	4.11068091E+01						4	
P5	C	30H	22		G	250.000	5000.000	995.043	1	
6.42070734E+01	7.55499580E-02	-2.61944465E-05	4.13466080E-09	-2.43904730E-13					2	
2.64134988E+04	-3.16901299E+02	3.65277183E-01	1.19569142E-01	2.32394152E-04					3	
-3.86826703E-07	1.52682054E-10	4.99352072E+04	4.79241790E+01						4	
P5-	C	30H	21		G	250.000	5000.000	995.043	1	
6.39037528E+01	7.25613111E-02	-2.49123815E-05	3.90514213E-09	-2.29234602E-13					2	
5.74891213E+04	-3.11708177E+02	4.58871391E-01	1.23759097E-01	2.10762193E-04					3	
-3.63602289E-07	1.44768486E-10	8.05719747E+04	5.01110533E+01						4	
END										

謝辞

本研究は、私が平成 20 年 4 月に京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程に編入学して以降実施してきたものであります。指導教員として、ご多忙の中、懇切丁寧なご指導およびご鞭撻を賜りました現京都大学エネルギー理工学研究科特任教授の三浦孝一先生に厚く御礼申し上げます。本研究について細部に至るまでご指導およびご助言を頂きました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻反応工学分野教授の河瀬元明先生に心から感謝申し上げます。本論文をまとめるにあたり、的確なご助言を頂きました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻分離工学分野教授の田門肇先生に心から感謝申し上げます。本論文に関する的確なご助言のみならず、本研究について細かなご指導を賜りました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻環境プロセス工学分野教授の前一廣先生に厚く御礼申し上げます。また、博士後期課程の講座での研究活動をサポートして頂きました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻反応工学分野助教の蘆田隆一先生に感謝申し上げます。

三菱化学株式会社での業務の傍ら博士後期課程での研究をすることに、ご理解およびご支援を頂きました現三菱化学株式会社経営戦略部門 RD 戦略室の浅谷治生様に深く御礼申し上げます。入社以来、お世話になり多方面のご助言やサポートを頂きました先輩、同僚、および後輩の皆様に感謝申し上げます。

本論文に関連する分析関係で、様々なご協力をして頂きました北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科マテリアルサイエンス専攻物質デザイン創出領域教授の三宅幹夫先生に深く御礼申し上げます。また、同じく分析関係で、様々なご尽力を賜りました北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部の宮里朗夫様に感謝申し上げます。また、本論文に関連する反応モデルの構築にあたり、様々なご助言

およびご協力を賜りました九州大学大学院先端物質化学研究所先端素子材料部門ミクロプロセス制御分野准教授の則永行庸先生に厚く御礼申し上げます。

最後に、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程への編入学を許してくれ、心身共に支えてくれた妻、長男、長女、および両親に感謝致します。

本論文に関する著者の発表論文

1. Kousoku, A.; Ashida, R.; Miyazato, A.; Miyake, M.; Miura, K.

“Experimental Study of Gas-phase Pyrolysis Reaction of Benzene to Investigate the Early Stage of Coke Formation”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **47**, 363-372 (2014).

(第 2 章に対応)

2. Kousoku, A.; Norinaga, K.; Miura, K.

“Extended Detailed Chemical Kinetic Model for Benzene Pyrolysis with New Reaction Pathways including Oligomer Formation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, in press.

(第 3 章に対応)

3. Kousoku, A.; Ashida, R.; Miura, K.

“Construction of the Overall Reaction Model of Gas-phase Pyrolysis of Benzene to Investigate the Early Stage of Coke Formation”, in preparation.

(第 4 章に対応)

4. Kousoku, A.; Ashida, R.; Miura, K.

“Experimental Study on Impacts of Solid Surface on Gas-phase Pyrolysis Reaction of Benzene”, in preparation.

(第 5 章に対応)